

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA**



TESIS DOCTORAL

**MEJORA DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN
DE
ALEACIONES DE Mg MEDIANTE RECUBRIMIENTOS
PROTECTORES REALIZADOS POR PROYECCIÓN
TÉRMICA Y LÁSER**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Paula Casajús Grassi

Directores:

Ángel Pardo Gutiérrez del Cid
María Concepción Merino Casals
Raúl Arrabal Durán

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-8329-2

© Paula Casajús Grassi, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA



MEJORA DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE
ALEACIONES DE Mg MEDIANTE RECUBRIMIENTOS
PROTECTORES REALIZADOS POR PROYECCIÓN
TÉRMICA Y LÁSER

TESIS DOCTORAL

PAULA CASAJÚS GRASSI

DIRECTORES

Dr. ÁNGEL PARDO GUTIÉRREZ DEL CID
Dra. MARÍA CONCEPCIÓN MERINO CASALS
Dr. RAÚL ARRABAL DURÁN

MADRID, 2010

*A mi familia, novio y amigos. En
especial a mi padre por motivarme
en la realización de este proyecto.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a mis directores el Dr. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid, la Dra. Concepción Merino Casals y el Dr. Raúl Arrabal por su dedicación, seguimiento en el desarrollo de la tesis y ayuda prestada en todo momento.

A todo mi grupo de investigación, la Dra. Susana Merino y mi compañera Marta por su ayuda y colaboración, en especial a la Dra. Emilse Coy por todo lo que me enseñó durante el primer año de tesis.

A la Universidad Rey Juan Carlos por su colaboración en este proyecto en la realización de los recubrimientos con proyección térmica y al Dr. Fernando Viejo junto con la Universidad de Manchester por la realización del tratamiento láser.

Al centro de difracción de rayos X, taller mecánico y centro de microscopía por el trato recibido y por permitirnos el uso de los equipos.

Y finalmente agradecer también al Prof. Jesús Muñoz, al secretario Miguel Pilo, a los técnicos Isabel y Gerardo así como a todos los miembros del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

RESUMEN

Los materiales base Mg se han estudiado desde hace bastantes años, no obstante ha sido a partir de la década de los 90 cuando han comenzado a estudiarse en profundidad como solución a la demanda de unas mejores propiedades mecánicas y a la necesidad de reducción de peso en sistemas de la industria aeroespacial y automovilística debido a las leyes que limitan las emisiones de gases a la atmósfera. Con la mejora de los métodos de fabricación y el abaratamiento de las técnicas de procesado, este tipo de materiales está consiguiendo un mayor mercado al introducirse en componentes de los automóviles, deporte y electrónica de consumo. Su bajo peso es la propiedad que incita a los fabricantes de automóviles a sustituir materiales densos, no solo aceros y aleaciones base cobre, sino también aleaciones de aluminio, por aleaciones de magnesio. A pesar de que su coste es dos veces el del aluminio, la combinación coste/propiedades hace a los materiales base Mg candidatos para la fabricación de componentes estructurales de baja densidad con altos requerimientos.

Una de las principales limitaciones que encuentran estos materiales para su utilización en aplicaciones estructurales es su baja resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. Por ello, cualquier proceso que disminuya su sensibilidad a la corrosión potenciaría su uso. Las investigaciones realizadas en los últimos años en el campo de la lucha contra la corrosión/degradación química de los materiales base magnesio suelen estar relacionados con distintos métodos de desarrollo tanto de recubrimientos como de modificaciones superficiales. La utilización de recubrimientos con Al es prometedora, además de ser un metal muy ligero, siendo uno de los objetivos de este trabajo no aumentar el peso de las piezas que se aplicarán a la industria automotriz, forma capas estables de Al_2O_3 en ambientes que contienen oxígeno. Además, este metal no afecta a la reciclabilidad del Mg (propiedad hoy en día muy valorada). Por otro lado, la modificación superficial con láser además de mejorar propiedades mecánicas como la dureza superficial, disminuye el ataque por corrosión debido a la formación de capas homogéneas libres de fases secundarias y compuestos intermetálicos que disminuyen la tendencia a la corrosión.

El presente trabajo tiene como principal objetivo evaluar el comportamiento a la corrosión de los materiales base magnesio, con y sin tratamientos de modificación

superficial por aplicación de recubrimientos mediante proyección térmica y fusión superficial láser, en medios clorurados (3,5% NaCl y niebla salina) y en atmósferas húmedas. El objetivo final sería obtener materiales de Mg de alto valor añadido debido a la mejora superficial obtenida que permitiese su aplicación en las industrias de elevada capacidad de consumo como es la industria del transporte.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES	3
1.1.1. Generalidades	3
1.1.2. Obtención	5
1.1.3. Procesado	7
1.1.4. Nomenclatura de las aleaciones	15
1.1.5. Propiedades mecánicas	15
1.1.6. Aleaciones de Mg	18
1.1.7. Aplicaciones	25
1.2. COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES	31
1.2.1. Generalidades	31
1.2.2. Termodinámica de la corrosión del magnesio	31
1.2.3. Mecanismo de corrosión	34
1.2.4. Tipos de corrosión	35
1.2.5. Factores que influyen en el comportamiento a la corrosión	39
1.3. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	52
1.3.1. Generalidades	52
1.3.2. Recubrimientos por proyección térmica	56
1.3.3. Modificación superficial con láser	72
2. OBJETIVOS	81
3. PARTE EXPERIMENTAL	85
3.1. MATERIALES DE PARTIDA	87
3.1.1. Composición	87
3.1.2. Preparación superficial de las muestras	87
3.2. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO	88
3.2.1. Proyección térmica	88

3.2.2. Compactación en frío	89
3.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON LÁSER	90
3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	90
3.4.1. Medio marino simulado	90
3.4.2. Atmósfera de niebla salina.....	96
3.4.3. Atmósferas húmedas	98
3.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL	99
3.5.1. Microscopio óptico	99
3.5.2. Microscopio electrónico de transmisión (MET)	99
3.5.3. Microscopio electrónico de barrido (MEB)	99
3.5.4. Microscopio de fuerza atómica (MFA).....	100
3.5.5. Análisis de microsonda electrónica.....	100
3.5.6. Durómetro Vickers.....	100
3.5.7. Difracción de rayos X (DRX)	101
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	105
4.1.1. Microestructura.....	105
4.1.2. Medidas de dureza Vickers.....	126
4.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	128
4.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIO MARINO (3,5% NaCl) ...	133
4.2.1. Ensayos gravimétricos	133
4.2.2. Medidas electroquímicas de corriente continua	142
4.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica	161
4.2.4. Caracterización de los productos de corrosión	175
4.2.5. Caracterización de los productos de corrosión por DRX	196
4.2.6. Conclusiones parciales	200
4.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERA SALINA	203
4.3.1. Ensayos gravimétricos	203
4.3.2. Caracterización de los productos de corrosión	212
4.3.3. Caracterización de los productos de corrosión por DRX	230
4.3.4. Conclusiones parciales	234
4.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS	237

4.4.1. Ensayos gravimétricos	237
4.4.2. Caracterización de los productos de corrosión	248
4.4.3. Caracterización de los productos de corrosión por DRX	265
4.4.4. Conclusiones parciales	271
4.5. MECANISMOS DE CORROSIÓN	274
4.6. EVALUACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS EFECTUADOS	278
5. CONCLUSIONES	281
6. BIBLIOGRAFÍA	287



1. INTRODUCCIÓN



1.1. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

1.1.1. Generalidades

Uno de los elementos químicos más importantes es el magnesio, tanto por su abundancia como por sus excelentes propiedades. Es el tercer metal estructural más abundante de la corteza terrestre (2,1% en masa), superado solamente por el aluminio y el hierro y es el tercero de los que contiene el agua de mar, lo que le hace un metal prácticamente inagotable. De sus propiedades destacan su alta resistencia específica, baja densidad (33% inferior al Al y 75% al Fe), elevada conductividad térmica, alta estabilidad dimensional y fácil mecanizado y reciclado [1]. Por ello los materiales base Mg son espléndidos candidatos potenciales para numerosas aplicaciones en la industria aeroespacial, automovilística, deportiva y electrónica.

El magnesio se encontró por primera vez en Magnesia, en el norte de Grecia. El primero que lo reconoció fue Black en 1755, aunque no pudo aislarlo. Fue entonces en 1808 cuando Davy aisló el magnesio por primera vez. El método que utilizó fue la electrólisis en la pila Volta a partir de una mezcla pastosa de magnesia y sulfuro de mercurio. Veinte años más tarde, en 1828, el químico francés Bussy, al reducir cloruro de magnesio en forma anhidra con potasio consiguió preparar el metal con una mayor pureza. Poco después Liebig, aprovechando y ampliando los resultados de Bussy, obtuvo varios gramos de metal puro y determinó algunas de sus propiedades [1,2].

La extracción del magnesio por electrólisis a partir del MgCl_2 fundido fue descubierta por el científico alemán Bunsen en 1852 y en 1862 se inició en Inglaterra la producción de magnesio a pequeña escala industrial por el método de Saint-Claire Deville, que consiste en la reducción del MgCl_2 anhidro con sodio [2].

La producción industrial de magnesio a mayor escala comenzó en Alemania en 1886 y sus primeras aplicaciones estructurales fueron piezas de fundición para más tarde ir incorporando piezas forjadas mediante extrusión y laminación, alcanzando una producción de tan sólo 10 toneladas a nivel mundial en 1900. Tras la Segunda Guerra Mundial la producción de magnesio aumentó considerablemente, y su consumo y



aplicaciones han estado creciendo despacio, pero regularmente, durante los últimos 50 años, experimentando un mayor crecimiento en los últimos 10 años.

La producción ha pasado de 200.000 t en el año 1999 a 735.000 t en 2006 según la Asociación Internacional de Magnesio en Virginia (USA). La demanda ha aumentado de manera constante en estos últimos años y las previsiones de producción de magnesio podrían llegar hasta las 800.000–900.000 t para el año 2009 (Figura 1). De los países productores de magnesio, China es uno de los principales contribuyentes, y se estima que este país producirá y distribuirá alrededor de 80.000 t en el periodo 2008–2009 [3–5].

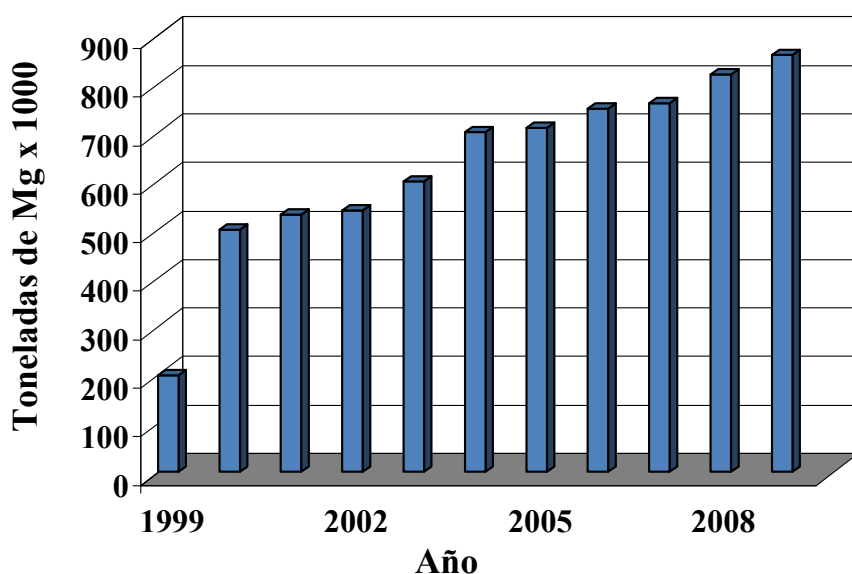


Figura 1. Producción mundial de magnesio desde 1999.

En estos momentos, los aspectos medioambientales están ganando una mayor atención en lo que se refiere tanto a la disponibilidad como a la producción, utilización y reciclado de los residuos de los materiales para la ingeniería. En este sentido, las aleaciones de magnesio son una opción adecuada para aplicaciones industriales ya que se puede reciclar más del 50% de la aleación primaria y sólo hace falta un 3% de la energía que se consume en el proceso de obtención por electrólisis [2].



El uso de las aleaciones de magnesio es particularmente interesante en el sector del transporte, siendo una de las estrategias más eficaces para reducir el peso de los vehículos e indirectamente la emisión de gases contaminantes sin pérdida de las propiedades estructurales [6,7]. Por ejemplo, por cada 10 kg de acero sustituidos por 4 kg de magnesio, hay una reducción de 100 kg de gases emitidos a lo largo de la vida del vehículo [8].

Por tanto, aunque los materiales base Mg han sido estudiados desde hace bastantes años, prácticamente es a partir de la década de los 90 cuando han comenzado a ser centro prioritario de atención en la comunidad científica relacionada con la investigación y desarrollo de materiales, principalmente debido al enorme potencial que poseen para ser aplicados como materiales estructurales de baja densidad [9].

1.1.2. Obtención

El Mg, debido a su bajo potencial de reducción, no se encuentra en la naturaleza en estado libre (como metal), sino que forma parte de numerosos compuestos, en su mayoría óxidos y sales. Entra en la composición de más de 60 minerales, siendo los más importantes industrialmente los depósitos de dolomía, magnesita, carnalita, brucita, olivino, amianto, espuma de mar o sepiolita, y los cloruros o sulfatos en el agua de mar [1,10] (Tabla 1).

Actualmente los países con mayor reserva de minerales de magnesio son China, Corea, Rusia y Australia, mientras que los principales productores son Estados Unidos, China, Turquía, Rusia y Canadá [11].

El magnesio metálico se obtiene por dos métodos diferentes. Mediante electrólisis del cloruro de magnesio en mezclas de sales fundidas, o bien, a partir de sus minerales por reducción térmica con monóxido de carbono, ferrosilicio u otros reductores [1].

**Tabla 1.** *Minerales de magnesio y su porcentaje correspondiente en el mineral.*

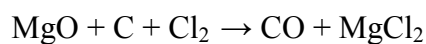
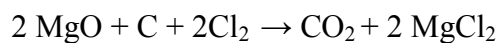
Mineral	Fórmula química	% en Mg
Dolomía	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	13,2
Magnesita	MgCO_3	28,8
Carnalita	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,7
Brucita	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	41,7
Olivino	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	14,1
Amianto	$\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	26,3
Sepiolita	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,3
Agua de mar	Mg^{2+} (agua)	0,13–4,2

a) Electrólisis del MgCl_2 (Proceso Dow)

Es el procedimiento usado para la mayoría de la producción de magnesio y consta de 2 etapas:

Etapla 1: obtención del MgCl_2 por diversos métodos.

- Deshidratación del $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenido a partir de salmueras o carnalitas
- Cloruración del MgO a 700–900 °C:

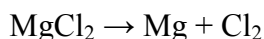


- A partir del agua de mar:

- tratamiento del agua para precipitar $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- tratamiento con ácido clorhídrico: $2\text{HCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Etapa 2: electrólisis del MgCl_2 fundido. En esta etapa se utiliza un ánodo de grafito y un cátodo de hierro. Se utiliza la adición de sales para bajar la temperatura de fusión y controlar la densidad y conductividad eléctrica. La temperatura de trabajo es de 700–750 °C. El Cl_2 generado se recoge y se reutiliza.



b) Reducción térmica del MgO (Proceso Pidgeon)

El proceso Pidgeon, desarrollado por el científico canadiense Lloyd M. Pidgeon en 1939 utiliza la dolomía como materia prima que se reduce con ferrosilicio. Este proceso del que se obtiene casi el 40–50% de la demanda mundial actual de magnesio, fue un proceso que produjo un elevado impacto en la obtención de dicho metal.

La reacción genérica es: $\text{MgO} + \text{R} \rightarrow \text{RO} + \text{Mg}$ en la que R es el reductor.

Para la realización de este proceso se trabaja en hornos a baja presión y temperaturas por encima de los 1100 °C. El Mg resultante se genera en fase vapor, por lo que después hay que condensarlo y recogerlo en una zona fría anexa. Tanto la reducción electrolítica de MgCl_2 , así como la reducción térmica, son procesos altamente energéticos [12].

1.1.3. Procesado

Las aleaciones de Mg en cuanto a su procesado, se dividen en aleaciones de moldeo y aleaciones de forja (Figura 2).

Se fabrican más aleaciones de moldeo que de forja debido a que el magnesio tiene excelentes propiedades de moldeo y a que la deformación plástica presenta limitaciones, sobre todo a temperatura ambiente. El 85–90% de las piezas de aleaciones de magnesio se fabrican por moldeo, dejando a los productos procesados por forja solo 10–15% de las aplicaciones. Sin embargo, las aleaciones de magnesio forjado tienen otras ventajas tales como su menor porosidad y posibilidad de alcanzar buenas propiedades mecánicas con tratamientos térmicos adecuados.

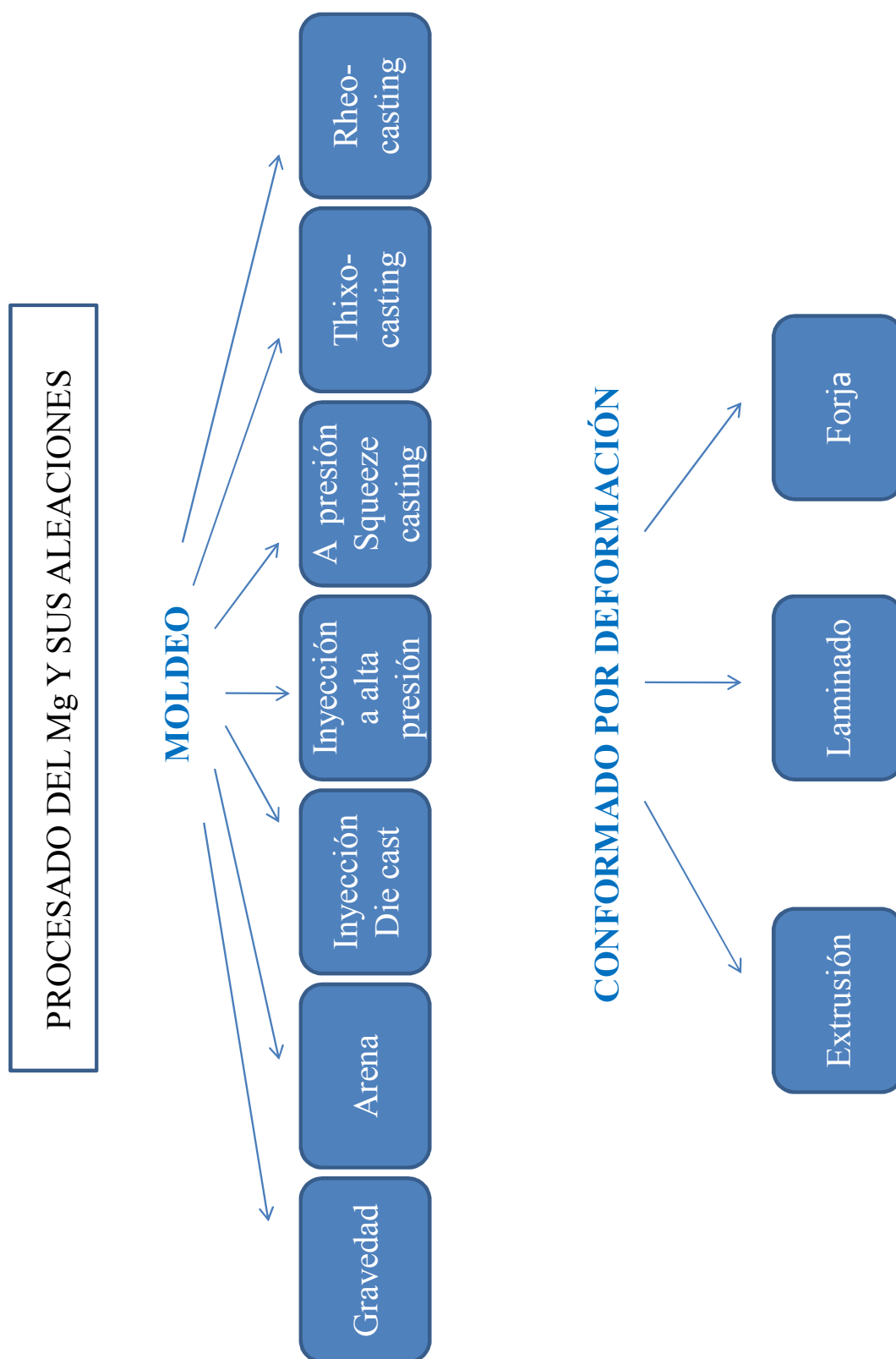


Figura 2. Clasificación de las aleaciones de magnesio en función del procesado.



a) Moldeo

Las aleaciones de Mg suelen tener en general buena fluidez pero sufren una gran contracción durante la solidificación, por lo que tiene una gran tendencia a la aparición de rechupes.

Se prevé que en el futuro habrá un continuo aumento de piezas de magnesio fabricadas por moldeo para aplicaciones en automoción y otros sectores de la industria como la electrónica, la salud, el ocio y el deporte. Mientras que también aumentarán las aplicaciones de las piezas fabricadas por forja si se consigue disminuir el precio de fabricación, actualmente en torno a 10–20 €/kg [12]. Este crecimiento va a experimentar un elevado incremento tanto por el desarrollo de nuevas aleaciones como por el perfeccionamiento de nuevos procesos de fabricación.

En Europa la investigación de nuevas tecnologías de moldeo y forja está siendo apoyada tanto por subvenciones a nivel nacional como por programas marco de la Comunidad Europea, tales como MG-CHASIS, RHEOOLIGHT y MGENGINE [12]. Estos programas estudian tecnologías de moldeo y forja para evaluar sus características y aplicaciones. Como consecuencia, hay una amplia tecnología y desarrollo de nuevas aleaciones que permite la entrada en el mercado de una serie de productos de alto interés tecnológico.

Entre las técnicas por moldeo destacan:

- ✓ Moldeo por gravedad

Es un proceso adecuado para la producción de grandes series y piezas complejas. Este método necesita una baja inversión para obtener una sola pieza o para pequeñas producciones, que son ideales para piezas en aplicaciones aeroespaciales.



✓ Moldeo en arena

Es una de las técnicas más antiguas de fabricación de componentes metálicos. El proceso está muy desarrollado y se utiliza para muchos metales y aleaciones comerciales. No obstante, en el moldeo en arena deben tomarse algunas precauciones para evitar la aparición de poros tales como el uso de inhibidores para evitar la reacción del metal con la humedad, alta permeabilidad de la arena para facilitar la evacuación de gases, minimizar las turbulencias para no favorecer la oxidación y en el caso del magnesio, utilizar presión en lugar de gravedad, debido a su baja densidad.

En el caso de las aleaciones de Mg con Al, también se puede emplear el moldeo en coquilla, con el inconveniente de que la baja capacidad calorífica por unidad de volumen del Mg puede favorecer una solidificación prematura, que puede hacer que solidifique una parte antes de que se haya vertido todo el material necesario para la obtención de la pieza.

✓ Moldeo por inyección

El moldeo por inyección (die-casting) es un método eficiente para producir componentes de magnesio. Tiene una amplia utilización, motivada por las ventajas que presenta. Debido al bajo calor específico por unidad de volumen del magnesio, el enfriamiento se produce rápidamente y en consecuencia el tiempo que se emplea es menor. Además el magnesio líquido disuelve poco Fe, por lo que el ataque y pegado del molde es escaso que junto con la elevada fluidez del caldo facilita el llenado del molde.

No obstante, tiene algunas limitaciones debido a la naturaleza del proceso, que induce niveles altos de turbulencia debido a la elevada velocidad de inyección del metal como consecuencia de la presión. Este alto nivel de turbulencia combinando con el aire atrapado puede provocar porosidad, perjudicando las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción o el alargamiento.

✓ Moldeo por inyección a alta presión (HPDC)

Es el proceso más utilizado y el más económico para componentes de aleaciones de magnesio debido a la baja temperatura de operación 650–680 °C, alta precisión y buen acabado superficial. El llenado del molde se realiza rápidamente debido a la alta presión que proporciona el proceso, también se caracteriza por una alta productividad y rápida solidificación, dando lugar a microestructuras de grano fino con buenas propiedades mecánicas.

Este proceso tiene dos variedades, el moldeo en cámara caliente y en cámara fría. El primero es más adecuado para piezas de paredes delgadas y geometría complicada mientras que el segundo lo es para piezas con paredes gruesas y de mayor tamaño (Figura 3).

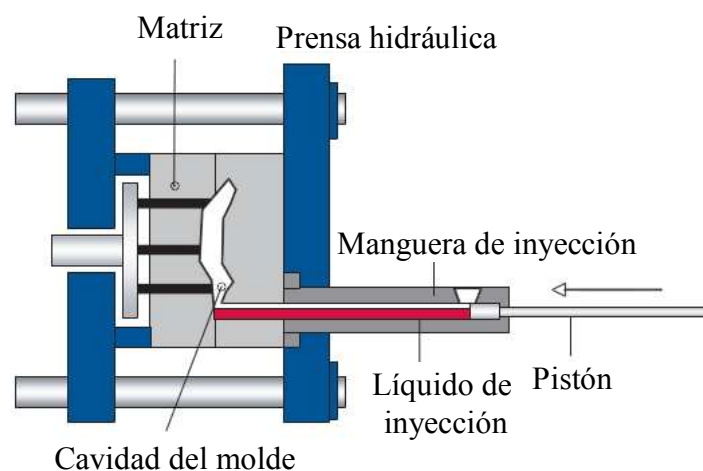


Figura 3. Prensa hidráulica del proceso HPDC.

Recientemente, uno de los principales logros conseguidos en Europa empleando el proceso HPDC ha sido la producción en serie de cigüeñales fabricados por BMW en Alemania. Con esta tecnología BMW ha sido capaz de conseguir el motor de 6 cilindros más ligero en su clase, con un peso de sólo 161 kg [12].



Como se ha comentado anteriormente, las piezas actuales de magnesio que se utilizan en la industria de la automoción se producen en su mayoría por el proceso HPDC. Sin embargo, los componentes producidos por esta técnica están limitados a aplicaciones funcionales y secundarias más que a aplicaciones estructurales primarias. El futuro aumento en las aplicaciones del magnesio requiere el desarrollo de nuevas tecnologías de moldeo, que deben ser capaces de producir componentes de alta integridad, a la vez que sean comparables con el proceso HPDC en cuanto a coste de producción y eficiencia.

✓ Moldeo a presión (squeeze casting)

Mediante este proceso se obtienen piezas con menor grado de porosidad, se evita el agrietamiento en caliente de las aleaciones con amplio intervalo de solidificación y aumenta tanto la resistencia como la ductilidad de las piezas debido a la formación de estructuras con grano fino. Se pueden procesar aleaciones difíciles de fundir y se puede producir materiales compuestos de magnesio.

La porosidad que se crea debido a la turbulencia en el llenado de los moldes se puede reducir o incluso eliminar si se aumenta la viscosidad de la masa fundida de modo que el aire atrapado se minimice. Este es el concepto de la obtención metal/semisólido. Dependiendo de la forma en que la masa semisólida se logre, esta técnica se puede dividir en dos categorías: thixo y rheo.

✓ Thixocasting

Es un método relativamente nuevo basado en las propiedades thixotrópicas de las aleaciones semisólidas. La temperatura típica de este proceso son aproximadamente unos 20 °C por debajo de la temperatura de liquidus, por lo que contiene una mezcla de fase sólida y líquida que permite la formación del metal en estado semisólido. La intensa agitación electromagnética cambia la estructura de formación de dendritas a una estructura globular con lo que se aumenta la viscosidad.



Este proceso mejora tanto la integridad de los componentes como el rendimiento, pero resulta ser una técnica con coste elevado, que carece de flexibilidad y es difícil de realizar a nivel industrial. Después de 30 años de amplia investigación y desarrollo, actualmente el thixocasting está experimentando un descenso en la aceptación del proceso como tecnología de producción viable.

✓ Rheocasting

En este caso, la masa semisólida se produce por enfriamiento controlado de la aleación líquida. Este proceso tiene muchas ventajas sobre el thixocasting debido a la disminución de los costes de producción, mejor calidad de los componentes y facilidad de implantación a nivel industrial.

b) Conformado por deformación (forja)

El moldeo del magnesio es un proceso muy económico y adecuado para producir un gran volumen de componentes, especialmente el moldeo por inyección (die-casting). Sin embargo, debido a la porosidad residual de las piezas moldeadas, los productos de magnesio forjados ofrecen a menudo mejores propiedades mecánicas [13,14] que los moldeados.

La red hexagonal del magnesio limita la cantidad de deformación a baja temperatura, pero a alta temperatura su comportamiento es parecido al de metales con red cúbica centrada en las caras. Esa es la razón por lo que los procesos de deformación plástica se realizan a 350–500 °C. Las tres formas principales de conformado por deformación del Mg son: laminación, extrusión y forja. A diferencia del Mg moldeado, el Mg conformado ha sido menos investigado para aplicaciones en componentes. Por ello existen muy pocas aleaciones comerciales disponibles siendo la aleación AZ31 la más utilizada para la producción de piezas por forja.

Para la industria de automoción, la gran oportunidad para el Mg forjado está en reemplazar componentes dentro de la estructura primaria (carrocería y chasis), que constituye un 40% de la masa del vehículo.



✓ Extrusión

El mayor problema en el procesamiento del magnesio por extrusión se encuentra en la escasa velocidad de salida con la que se obtiene el producto. Esto influye en el precio del producto semi elaborado, que hasta la fecha ha sido excesivo. Actualmente, esta velocidad es de 20–30 m/min para la aleación AZ31, mientras que para las aleaciones de aluminio es de 50–100 m/min.

Según Volkswagen, para aumentar el uso del magnesio extruído en la fabricación del vehículo, el precio debería ser de 5–8 €/kg en comparación con el precio actual de 10–20 €/kg [12].

La clave está en desarrollar piezas de extrusión con mayor nivel de refinamiento de grano, por lo general 50–200 μm , y mejorar la uniformidad microestructural ya que estos dos factores son especialmente difíciles de conseguir en el magnesio.

✓ Laminado

La disponibilidad de chapas de magnesio es muy limitada a pesar de tener algunas propiedades mecánicas únicas, como su buena resistencia a la abolladura. Esta característica es atribuible al bajo módulo de elasticidad combinado con un alto límite elástico. Por tanto, las chapas de magnesio ofrecen un buen potencial para paneles exteriores. Algunas de sus aplicaciones son:

- Industria aeroespacial: puertas, componentes interiores y del asiento, cajas y soportes.
- Industria de la automoción: cierres, partes estructurales y paneles exteriores.
- Industria electrónica: portátiles, teléfonos móviles y cubiertas de las cámaras fotográficas o de vídeo.



✓ Forja

Para componentes del chasis tanto el Mg forjado como los obtenidos por la técnica de rheocasting ofrecen una buena elección para aplicaciones de este tipo. El programa europeo, MAGFORGE, ha estado trabajando con piezas para chasis, habiendo obtenido avances significativos en esta aplicación [12].

1.1.4. Nomenclatura de las aleaciones de magnesio

No existe un código internacional para designar las aleaciones de magnesio y sus estados de tratamiento, aunque se tiende a adoptar internacionalmente el método de designación propuesto por la ASTM (American Society for Testing Materials) en 1948, el cual queda resumido en la Tabla 2 [15].

1.1.5. Propiedades mecánicas

El magnesio puro tiene escasa resistencia mecánica y plasticidad, su poca plasticidad es debida a que su red es hexagonal y posee pocos planos de deslizamiento. Las bajas propiedades mecánicas excluyen la posibilidad de utilizarlo en estado puro como material estructural, pero aleado y tratado térmicamente pueden mejorarse significativamente sus propiedades mecánicas [16–18]. La combinación de baja densidad y buena resistencia mecánica de las aleaciones de magnesio conlleva a una alta relación resistencia/peso. Sobre esta base, sus propiedades son comparables con otros materiales estructurales comunes como el aluminio [10].

Las aleaciones de magnesio poseen una excelente resistencia al rayado y alta capacidad de amortiguamiento a tensiones moderadas. También poseen una buena resistencia a la fatiga comportándose particularmente bien en aplicaciones que suponen un gran número de ciclos a tensiones relativamente bajas. Sin embargo, es sensible a la concentración de tensiones, por lo que deben evitarse muescas, aristas agudas y cambios bruscos de sección.

**Tabla 2.** Tabla con las normativas ASTM para la designación de las aleaciones de Mg.

Primera parte	Segunda parte	Tercera parte	Cuarta parte
Indica los dos principales elementos de aleación	Indica la cantidad de los dos elementos principales de aleación	Distingue entre las aleaciones diferentes con iguales porcentajes de los elementos principales de aleación	Indica las condiciones de fabricación (recocido, envejecido...)
Consiste en dos letras codificadas que representan los dos elementos aleantes principales ordenados por orden decreciente de porcentaje en la aleación (o alfabético si los porcentajes son iguales)	Consiste en dos números correspondientes a los porcentajes redondeados de los dos elementos aleantes principales y ordenados en el mismo orden que las designaciones de la aleación en la primera parte	Consiste en una letra del alfabeto asignada en el orden en que las composiciones se han ido normalizando	Consiste en una letra seguida de uno o dos números (se separa de la tercera parte de la designación por medio de un guión)
A: Aluminio B: Bismuto C: Cobre D: Calcio E: Tierras raras F: Hierro G: Magnésio H: Tório K: Circonio L: Litio M: Manganeso N: Níquel P: Plomo Q: Plata R: Cromo S: Silicio T: Estaño W: Ítrio Y: Antimonio Z: Zinc	Todos los metales	Todos las letras del alfabeto excepto la I y la O	F: Sin tratamiento O: Recocido H10 y H11: ligeramente endurecidas por deformación H23,H24 y H26: Endurecido por deformación y parcialmente recocido T4: Tratamiento térmico de solubilización T5: Solo envejecido artificialmente T6: solubilización y envejecido artificialmente T8: solubilización, trabajado en frío y envejecido



La temperatura de trabajo de las aleaciones de magnesio varía desde la ambiente hasta los 175 °C, y algunas aleaciones pueden usarse hasta 370 °C durante breves periodos de tiempo. A temperaturas elevadas se oxida rápidamente e incluso se inflama espontáneamente, si se encuentra finamente dividido en forma de polvo [2].

Las piezas de moldeo tienen una resistencia a compresión prácticamente igual a la resistencia a la tracción, mientras que en las aleaciones de forja ésta es considerablemente menor que la resistencia a tracción. Además, las aleaciones de forja poseen un mayor alargamiento a la rotura, una mayor tensión de rotura y una mayor resistencia a la fatiga. [2].

En la Tabla 3 se muestran las propiedades físicas y mecánicas del magnesio y alguna de sus aleaciones con aluminio [19].

Tabla 3. *Propiedades del magnesio y aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D.*

Propiedad	Forja		Moldeo	
	Mg	AZ31	AZ80	AZ91D
Densidad (g/cm ³)	1,74	1,77	1,80	1,81
Dureza Brinell 500 kg ,10 mm	35	73	55	75/63
Alargamiento %	5–8	15	15	3
Coefficiente de expansión térmica (K ⁻¹)	25×10^{-6}	26×10^{-6}	26×10^{-6}	25×10^{-6}
Conductividad térmica (W/m·K)	159	96	78	72
Calor específico (J/Kg·K)	1025	1040	1050	1050
Módulo elástico (GPa)	44	45	45	44,8
Resistencia a la tracción (MPa)	165–205	290	275	230
Punto de fusión (°C)	648–649	605–630	≥ 421	470–595
Resistividad eléctrica (μΩm)	0,274	0,100	0,145	0,143



1.1.6. Aleaciones de Mg

Existen dos grupos importantes de aleaciones de magnesio disponibles en el mercado. El primero incluye las aleaciones que contienen de 2 a 10% de aluminio combinado con pequeñas adiciones de zinc y manganeso. Estas aleaciones están disponibles a un coste moderado, y sus propiedades mecánicas son buenas a temperaturas entre 95 y 120 °C. Sin embargo, por encima de estas temperaturas las propiedades se deterioran rápidamente. El segundo grupo lo forma el magnesio aleado con elementos tales como tierras raras, zinc, plata y silicio (pero no aluminio) y todos contienen un pequeño pero eficaz contenido en circonio que proporciona una estructura de grano fino y por lo tanto mejora las propiedades mecánicas. Estas aleaciones suelen tener mejores propiedades a elevadas temperaturas, pero son más caras debido al precio de los elementos de aleación y a la tecnología especializada de fabricación.

Vamos a realizar una descriptiva de las características más relevantes de las aleaciones de Mg.

a) Aleaciones de magnesio para moldeo

✓ Aleaciones Mg–Al

Las aleaciones del sistema Mg–Al han sido las más utilizadas desde que los materiales de magnesio se introdujeron en Alemania durante la Primera Guerra Mundial. El Al se adiciona para aumentar la resistencia mecánica, la moldeabilidad y la resistencia a la corrosión. La Figura 4 muestra el diagrama de fase binario Al–Mg que revela las diferentes fases de magnesio y aluminio a diferentes temperaturas.

La máxima solubilidad del Al en el Mg es de 12,7% a 437 °C mientras que a temperatura ambiente disminuye a un 2% debido a la marcada disminución de la solubilidad con la temperatura. Cabría esperar que estas aleaciones fueran susceptibles de endurecimiento por precipitación (envejecimiento) [20].

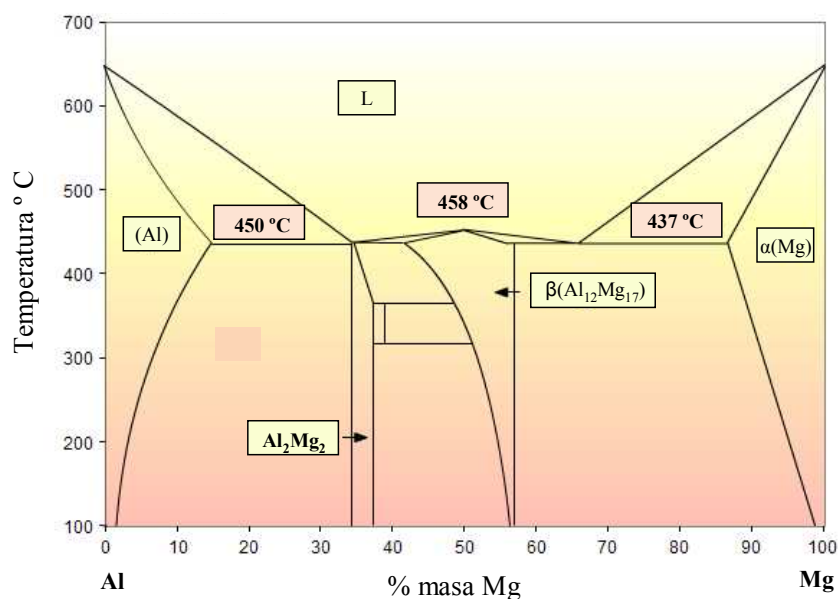


Figura 4. Diagrama de fase Al-Mg.

Por encima de su límite de solubilidad se produce la precipitación de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Se trata de un compuesto intermetálico frágil e incoherente, normalmente llamado fase β , que suele aparecer formando una red de precipitado en los límites de grano.

Durante la solidificación se produce una notable segregación del Al, lo que provoca que si la aleación contiene más de un 8% de Al es posible que el último líquido que solidifica alcance la composición eutéctica, originando la precipitación del $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, que puede deteriorar tanto la ductilidad como la tenacidad de la aleación.

La adición de ciertos aleantes puede mejorar el comportamiento de las aleaciones Mg-Al:

- La adición de Zn mejora la resistencia y plasticidad, pero debe añadirse en porcentajes inferiores al 3% para no deteriorar el agrietamiento en caliente [21,22].
- Para mejorar el comportamiento a la corrosión deben mantenerse controlados los contenidos en impurezas (Fe, Ni, Cu) [23,24].



- Para obtener un mejor comportamiento a temperaturas superiores a 100 °C se añade Si [1,25,26].

✓ Aleaciones Mg–Al–Zn

Las aleaciones de magnesio de moldeo están entre el 85–90% de todos los productos basados en aleaciones de magnesio, siendo las aleaciones Mg–Al–Zn las más utilizadas. Las aleaciones con Al y Zn presentan una combinación óptima de resistencia y ductilidad y proporcionan un aumento de la resistencia a la corrosión [27]. La adición de Zn aumenta la resistencia mecánica por endurecimiento por precipitación y/o endurecimiento de la solución sólida, por lo que estas aleaciones tienen mayor campo de aplicación que las aleaciones Mg–Al [28].

Las aleaciones de moldeo Mg–Al y Mg–Al–Zn son susceptibles de tener cierta microporosidad, pero por otro lado presentan buenas cualidades de moldeo y su resistencia a la corrosión es generalmente buena. Estas aleaciones pueden utilizarse hasta temperaturas de 110–120 °C, por encima de las cuales presentan problemas de fluencia [1].

Es la aleación AZ91D la de mayor aplicación entre las aleaciones de Mg, Al y Zn, siendo la más empleada de todas las aleaciones de Mg en partes del automóvil, herramientas de trabajo y artículos deportivos. La aleación AM60, con mayor alargamiento a la rotura también se suele utilizar en componentes del automóvil.

✓ Aleaciones Mg–Zn

El zinc es un elemento de aleación importante en las aleaciones de magnesio, pero rara vez sirve como aleante mayoritario. El sistema de aleación Mg–Zn presenta un intervalo de solidificación amplio por lo que tiene gran tendencia a provocar en caliente fragilidad y a la aparición de microporosidad o microrrechupes [29,30], por lo que son aleaciones de moldeo de poca importancia comercial. Por otra parte, estas aleaciones responden favorablemente a los tratamientos térmicos y el comportamiento a la fluencia es bueno [31]. El afino de grano se realiza con la adición de Zr y la calidad de las piezas



moldeadas que se obtienen mejora, si se añade algún aleante (Cu, tierras raras) que reduzca el intervalo de solidificación.

✓ Aleaciones Mg–Zn–Cu

La adición de Cu a las aleaciones Mg–Zn aumenta la ductilidad y mejora la respuesta al endurecimiento por envejecimiento. Sin embargo, la adición de este elemento en las aleaciones Mg–Al–Zn provoca un efecto perjudicial en la resistencia a la corrosión, no ocurriendo así en el caso de las aleaciones Mg–Zn sin aluminio. Las aleaciones que contienen Cu presentan valores de resistencia a la tracción similares a la aleación AZ91, teniendo la ventaja de que estos valores son más reproducibles.

Un ejemplo de estas aleaciones de moldeo son la ZC63 o ZCM630. Un hecho a tener en cuenta es que la adición progresiva de Cu a la aleación Mg–Zn aumenta la temperatura del eutéctico, pudiendo realizarse el tratamiento térmico de solubilización a más altas temperaturas garantizando así la máxima solubilidad del Zn y Cu [1,2].

✓ Aleaciones Mg–Zn–Zr

La máxima solubilidad del Zr en Mg fundido es de 0,6%. La aleación binaria Mg–Zr no es suficientemente resistente mecánicamente para aplicaciones comerciales, por ello requiere la adición de otros aleantes. Así, la adición de 1% de Zr produce el afino de grano, junto con un 5–6% Zn que aumenta la resistencia mecánica de la solución sólida [32]. Las aleaciones más conocidas son la ZK51 y ZK61 que se obtienen por moldeo en arena. Las aleaciones Mg–Zn–Zr tienen un uso limitado debido a su susceptibilidad a la microporosidad durante el moldeo, y además no son soldables debido al alto contenido en Zn.

✓ Aleaciones Mg–RE–Zn–Zr

Las aleaciones Mg–tierras raras (Mg–RE) tienen buen comportamiento a la fluencia hasta 250 °C. Esto se debe a que la precipitación que se produce es homogénea y es muy



estable a altas temperaturas [33,34]. Sus propiedades mejoran por adición de Zr como afinador de grano y el Zn que aumenta la resistencia mecánica [35].

La adición de tierras raras, como Ce y Nd para formar las aleaciones EZ33 (Mg–3RE–2,5Zn–0,6Zr) y ZE41 (Mg–4,2Zn–1,3Ce–0,6Zr) producidas por moldeo en arena, proporcionan buenas propiedades de moldeo debido a la disminución de la temperatura de la transformación eutéctica, lo que conduce a la disminución de microporosidad de estas aleaciones.

b) Aleaciones de moldeo de magnesio para altas temperaturas

Se utilizan principalmente para aplicaciones aeroespaciales debido a su bajo peso y buen comportamiento hasta 200–250 °C con una resistencia a la tracción de aproximadamente 240 MPa [36–40].

✓ Aleaciones Mg–Ag–RE

La plata tiene un efecto positivo en las características de la precipitación de las aleaciones Mg–RE, ya que origina precipitados más finos y homogéneamente distribuidos en la matriz. La aleación más usada es la QE22 (2,5%Ag–2%RE(Nd)), con buena resistencia a la tracción hasta 200 °C y extraordinaria respuesta al endurecimiento por envejecimiento. Esta aleación se ha usado para aplicaciones aeroespaciales, en las ruedas del tren de aterrizaje, caja de cambios y accesorios del rotor de helicópteros. No obstante estas aleaciones son relativamente caras, por lo que se han hecho esfuerzos para reducir el coste mediante la incorporación de trazas de otros elementos como el Cu, que reemplace a la plata manteniendo las propiedades intactas [1].

✓ Aleaciones Mg–Ag–Th–RE–Zr

La evolución de la industria aeroespacial exige mayores temperaturas de funcionamiento, especialmente en los motores de las turbinas de gas, por ello el esfuerzo se ha dirigido a la ampliación del margen de estabilidad de la aleación Mg–Ag–RE (QE22). La adición de Th permite que estas aleaciones puedan utilizarse en



condiciones normales de servicio hasta aproximadamente 350 °C. El Th mejora las propiedades a alta temperatura debido al endurecimiento por envejecimiento y al afino de grano. En general, son aleaciones tratables térmicamente, con buena colabilidad y escasa fragilidad en caliente.

Recientemente se ha desarrollado una nueva aleación, QH21 (Mg–2.5Ag–1Th–1RE(Nd)–0.7Zr) en la que a la aleación QE22 parte del Nd se ha reemplazado por Th. Sin embargo, la utilización de estas aleaciones está muy restringida en la actualidad debido a que el Th es un elemento radioactivo y presenta problemas medioambientales y de manipulación.

✓ Aleaciones Mg–Y–RE

La adición de Y al Mg tiene la ventaja de su alta solubilidad en estado sólido (máximo de 12,5%) y la capacidad de las aleaciones de endurecer por envejecimiento. Se trata de nuevas aleaciones que han surgido como una alternativa a la utilización del Th.

La serie Mg–Y–RE–Zr combina buena moldeabilidad (afinadas con Zr) con una elevada resistencia a alta temperatura y buena resistencia a la fluencia a temperaturas próximas a 300 °C. Además estas aleaciones tienen una resistencia a la corrosión superior a otras series de aleaciones de magnesio utilizadas a elevadas temperaturas [41].

El principal inconveniente de estas aleaciones se encuentra en la dificultad de su proceso de producción, debido a que el Y es un elemento muy caro y difícil de alea con el Mg por su elevado punto de fusión (1500 °C) y su elevada afinidad por el oxígeno.

En este grupo se ha desarrollado la aleación WE43 (4%Y, 2,25%Nd, 1% tierras raras pesadas, 0,3%Zr), que actualmente se usa para aplicaciones avanzadas en la industria aeroespacial.



c) Aleaciones para forja

✓ Laminado

La aleación de más amplio uso es la AZ31, que puede ser utilizada tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas. Otras aleaciones como las ZK31, ZM21 y ZE10 se utilizan para aplicaciones a elevadas temperaturas, al igual que las aleaciones que contienen Th.

✓ Extrusión

Se ha utilizado una amplia gama de aleaciones Mg–Al–Zn extruidas con contenido de Al entre 1–8%. La aleación AZ61 se utiliza en el Reino Unido como una aleación ligera para aplicaciones generales.

✓ Forja

Comparativamente las piezas forjadas son menos utilizadas que otros productos de magnesio conformados por deformación. Éstas son aleaciones de alta resistencia, por ejemplo, la aleación AZ80 o ZK60 para aplicaciones a temperatura ambiente y las aleaciones UK31 y HM21 para aplicaciones a alta temperatura.

Como resumen podemos establecer que, las principales aleaciones comerciales de magnesio son las series AZ (Mg–Al–Zn), AM (Mg–Al–Mn), AE (Mg–Al–RE), EZ (Mg–RE–Zn), ZK (Mg–Zn–Zr) y WE (Mg–Zr–RE) (Figura 5). Estadísticamente, más del 90% de los componentes estructurales de aleaciones de magnesio se producen por procesos de moldeo. En la última década, la serie de moldeo AZ (Mg–Al–Zn), especialmente la aleación AZ91, ha sido ampliamente estudiada y utilizada para algunos componentes estructurales de automóviles, aviones y ordenadores, debido a su elevada resistencia específica y buena moldeabilidad.

En comparación con las aleaciones de magnesio de moldeo, las aleaciones de magnesio de forja tienen una perspectiva prometedora si se consigue reducir el precio. Por esta

razón se están investigando y desarrollando aleaciones de magnesio de forja de alto rendimiento mediante nuevas tecnologías de procesos y fabricación de productos forjados de alta calidad. [12]. Así por ejemplo, la Asociación Internacional de Magnesio (IMA) presentó en el año 2000 un plan de investigación de aleaciones de magnesio forjado. Así mismo, en los últimos años, la investigación sobre aleaciones de magnesio de forja está acentuando la atención tanto de las empresas como de los investigadores.

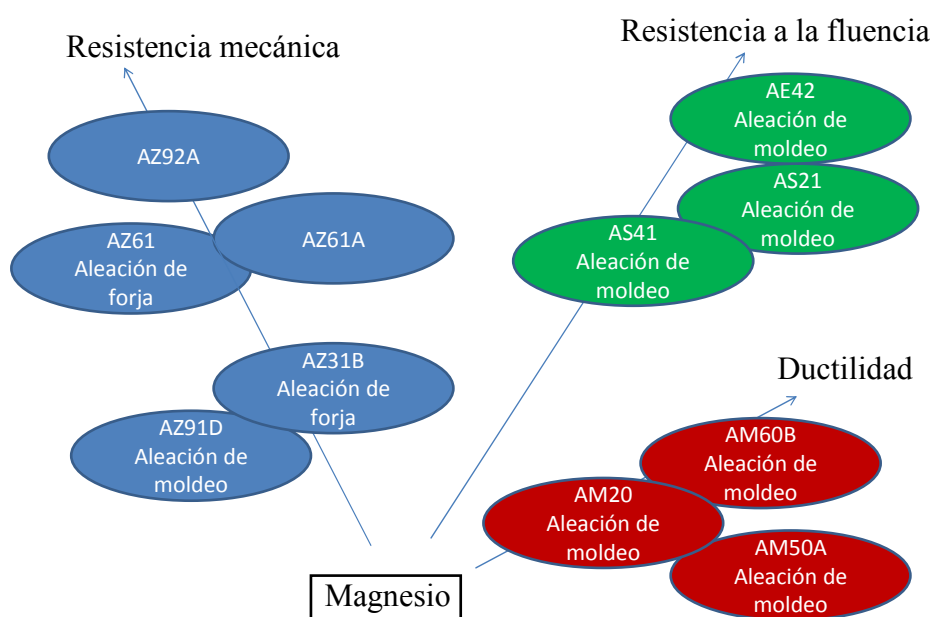


Figura 5. Principales aleaciones comerciales de magnesio.

1.1.7 Aplicaciones

La Figura 6 muestra los principales campos de aplicación del magnesio. Su uso como elemento aleante en las aleaciones de aluminio es el más importante, mientras que las aleaciones de magnesio de moldeo ocupan un 30% y las de forja tan sólo un 1%.

Dentro del 10% referido a otros usos del Mg cabe destacar su utilización en ánodos de sacrificio, flashes fotográficos, bombas incendiarias, señales luminosas y como desoxidante en la fundición de metales [42].

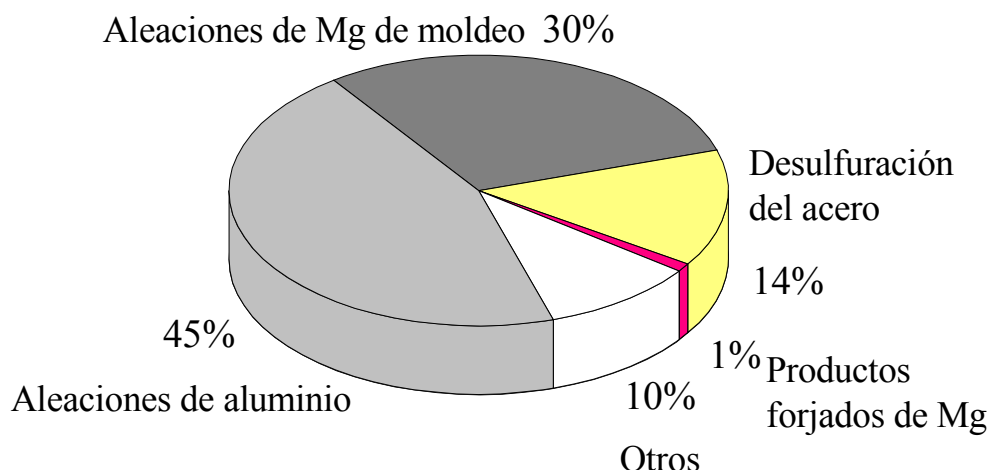


Figura 6. Usos primarios del magnesio.

Todas las ventajas ofrecidas por el magnesio y sus aleaciones posibilitan potencialmente una serie de aplicaciones en los diferentes sectores de la industria. En la Figura 7 se muestran algunas de las aplicaciones de aleaciones de magnesio.

a) Industria aeronáutica y aeroespacial

La industria aeroespacial ha reconocido desde hace tiempo los beneficios que se derivarían de la reducción de peso mediante el uso de aleaciones de magnesio tanto de forja como de moldeo para la producción de componentes. Las principales propiedades requeridas son; ligereza, elevada relación resistencia/peso y buena resistencia a la corrosión. También se busca mejorar el rendimiento tanto a elevadas temperaturas como en entornos agresivos.

Cabe destacar su amplia utilización hasta los años 60, teniendo un importante descenso desde entonces como elemento estructural [43] y quedando reducido su uso a motores y piezas de helicópteros debido a un mal control en el contenido de impurezas, que facilitan una mayor velocidad de corrosión como se verá en el capítulo 1.2.

Las aleaciones de magnesio se utilizan para las cajas de transmisión en los helicópteros, en concreto la aleación WE43 se utiliza en el Eurocopter EC120, en aviones tanto



Llantas



Piezas para teléfonos móvil



Volante de automóvil



Asientos



Cámaras de video



Carcasas de aleación de Mg
en los ordenadores portátiles

Figura 7. Ejemplos de aplicaciones de materiales de Mg.



civiles, que llevan aleaciones de magnesio en motores y cajas de cambios, como militares, donde las aleaciones de magnesio se usan para las cajas de transmisión en el Eurofigther Typhoon, el Tornado y en el avión de combate F-16. La caja de cambios del nuevo F-119 está hecha de aleación de magnesio WE43. Otra utilización es para componentes de satélites.

La tarea de conseguir una mayor utilización de magnesio en la industria aeroespacial no es imposible. Las aplicaciones aumentarán si se reduce el coste del magnesio, que es aproximadamente dos veces el del aluminio. Esto puede lograrse simplificando los métodos de fabricación de componentes y utilizando métodos más fiables de protección contra la corrosión.

b) Industria automotriz

El uso del magnesio como material ligero en la industria de la automoción tiene una larga tradición. Los coches de carreras usaban piezas de magnesio en la década de 1920, pero las piezas de magnesio no se usaron sistemáticamente en los vehículos comerciales hasta que Volkswagen introdujo en el mercado en 1917 el modelo *Escarabajo*, que contenía alrededor de 20 kg de magnesio.

Las aplicaciones de las aleaciones de magnesio en automoción han ido en aumento como método de reducción de peso, que permite a su vez un ahorro de combustible, reducción de emisiones, ruido y vibraciones. Por ejemplo, se están produciendo gran cantidad de componentes que presentan formas complicadas, como los armazones de los asientos o la estructura de los volantes. Otras aplicaciones incluyen llantas, tapas de alternador y cajas de cambios [9,44,45].

En Europa, el aumento en el uso del magnesio como material ligero estructural está liderado por el grupo Volkswagen, aunque otras empresas importantes también lo utilizan, como BMW, Ford, Mercedes Benz, Jaguar, Aston Martin, etc. En Norteamérica el uso del magnesio para aplicaciones en automoción está más avanzado, se usan hasta 26 kg de aleación de magnesio por vehículo, mientras que en Europa se usan unos 14 kg [12].



Actualmente, en los automóviles se utilizan en torno a 10–20 kg de magnesio por coche. Algunos ejemplos son los modelos Alfa Romeo 156 (9,3 kg), Porsche Boxster (9,9 kg), VW Passat (13,6 kg), Audi A4 y A6 (14 kg), Mercedes SLK (7,7 kg, 3,2 kg en el techo descapotable) y el Lupo 3L TDi utiliza magnesio para el volante y la parte interior del portón trasero, con un total de 3,7 kg de los 136 kg de aleaciones ligeras, principalmente de aluminio. Unos 20 kg de magnesio pueden aportar un ahorro de 80 kg (el peso de una persona adulta) en el peso total del vehículo.

Lo que hace incluso más valiosas a las aleaciones de magnesio, es su mayor fluidez cuando están fundidas en comparación con otros materiales. Esta característica se aprovecha para disminuir el peso de las piezas de dos maneras. Por un lado, permite disminuir el espesor de las paredes de ciertas piezas que no tienen problemas de resistencia, sino de espesor mínimo necesario para que el material fundido llene correctamente el molde (cárter inferior o carcasa del cambio). Y por otro lado, permite fabricar de una sola vez piezas con formas complicadas, que de otra manera requieren soldaduras posteriores para dar la forma final. Un ejemplo de esto son las armaduras de los volantes, en las que se fabricaba el aro y los radios por separado para unirlos mediante soldadura. También tiene aplicación en brazos de suspensión, llantas o paneles de la carrocería. Por tanto, el magnesio puede simplificar y abaratar el proceso, aunque se parta de una materia prima más cara [7,8].

c) Industria electrónica

El sector de la electrónica de consumo demanda piezas moldeadas de complejas características y paredes muy delgadas, pero que a la vez mantengan la resistencia a los impactos, rigidez, protección y disipación de calor que son características inherentes al magnesio.

Los ordenadores portátiles y teléfonos móviles pueden incorporar una carcasa de aleación de magnesio que proporciona protección, ya que el magnesio posee una elevada capacidad de amortiguamiento y es resistente al impacto. Además mantiene la estabilidad dimensional. Como ejemplo de marcas comerciales que incorporan el Mg en sus productos se encuentran Sony y Toshiba.

d) Industria de consumo

La utilización de las aleaciones de magnesio se ha evaluado para muchas aplicaciones en diferentes tipos de equipos deportivos, como por ejemplo palos de golf, esquíes, patines, bicicletas, etc. Este campo se caracteriza por un alto interés en nuevos materiales ya que siempre se busca mejorar el rendimiento [46].

El uso de un material estructural se rige por una serie de factores, entre ellos factores mecánicos, propiedades físicas y fundamentalmente el coste, que se refiere en parte a la disponibilidad.

Este último factor desempeña un papel importante en los niveles de consumo del material (Figura 8).

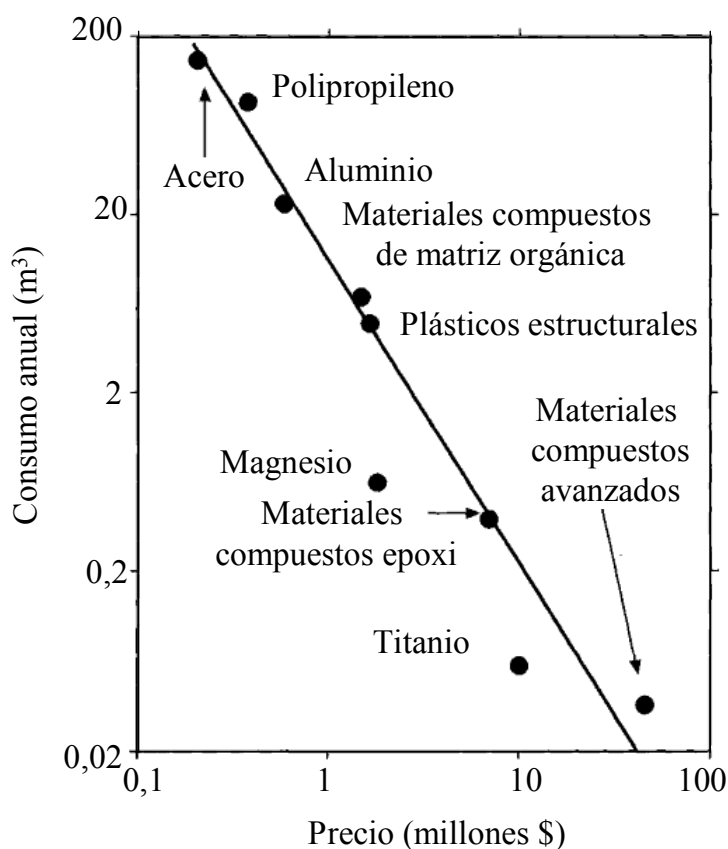


Figura 8. Influencia del precio de la cantidad de material consumido.



1.2. COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

1.2.1. Generalidades

Como se sabe, uno de los grandes problemas para la utilización de los materiales base Mg y que limitan su aplicación como componentes estructurales es la baja resistencia a la corrosión que suelen presentar dando lugar al deterioro tanto de las propiedades mecánicas como del aspecto y acabado superficial [47–50].

La baja resistencia a la corrosión del magnesio, más acusada en ambientes húmedos, se debe principalmente a su bajo potencial de reducción que le hace descomponer al agua y formar con facilidad pares galvánicos con otros metales. Se produce corrosión galvánica en presencia de impurezas de Fe, Ni, Cu y fases secundarias como $Mg_{17}Al_{12}$, $AlMn$, Al_8Mn_5 , $Mg_{12}Nd$, Mg_2Pb , etc., con potenciales más nobles que la matriz de Mg. Estas impurezas y fases secundarias actúan como pequeños cátodos en presencia de un medio corrosivo y crean microceldas con la matriz anódica de magnesio, por lo que el ataque por corrosión se localiza en la matriz adyacente a estas fases [51,52].

1.2.2. Termodinámica de la corrosión del magnesio

El magnesio tiene el potencial estándar de reducción más bajo de todos los metales de ingeniería. A 25 °C su potencial es de $-2,38$ V con respecto al potencial del electrodo del hidrógeno [53] (Figura 9). El magnesio es un metal muy reactivo, de modo que tiene comportamiento anódico respecto a la mayoría de los metales y aleaciones, utilizándose a menudo como ánodo de sacrificio [42].

Sin embargo, el potencial del magnesio en soluciones diluidas de iones cloruro es $-1,7$ V. La diferencia entre este potencial y el potencial estándar teórico se debe a la formación en la superficie de una capa de $Mg(OH)_2$ que puede proporcionar cierta protección a lo largo de un amplio intervalo de pH, especialmente a elevados valores ($pH > 10,5$). La termodinámica que gobierna la formación de esta capa se describe en el diagrama de Pourbaix para el Mg/H_2O a 25 °C (Figura 10). También se ha propuesto

que la capa que se forma en la superficie de magnesio puede consistir en MgO ó MgOH₂ dependiendo del potencial de electrodo y del pH de la disolución. Así, Huber [54] y Frühwirth [55] consideran que inicialmente se forma MgO y que posteriormente se transforma en el hidróxido.

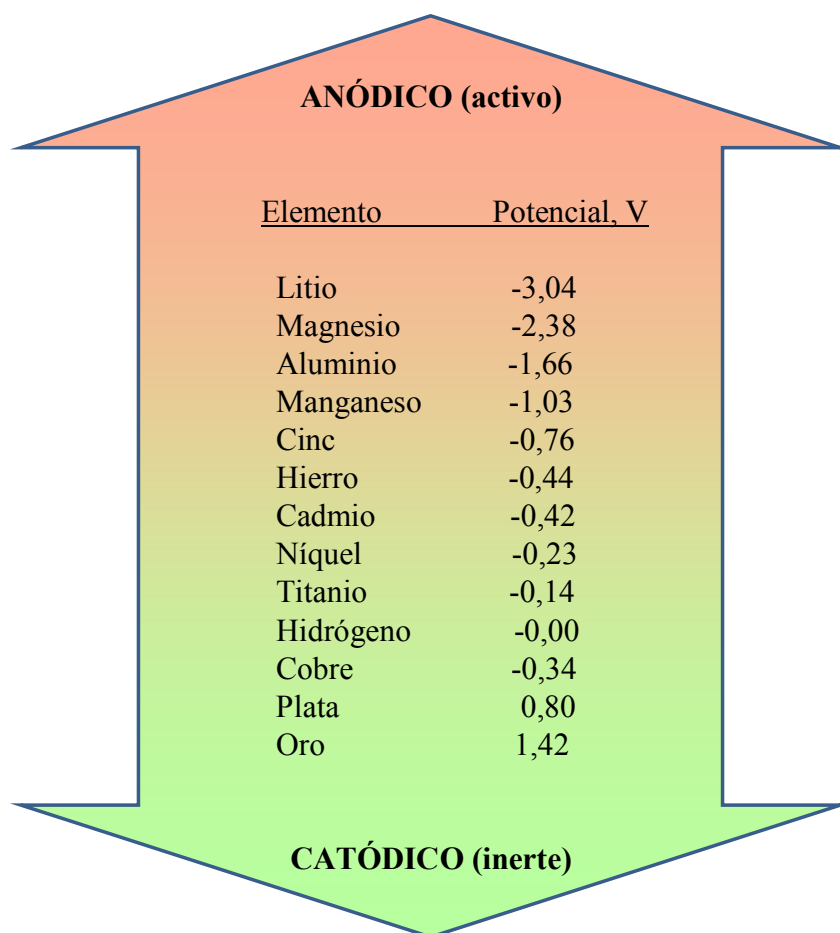
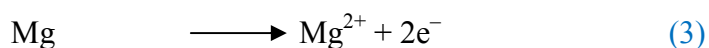
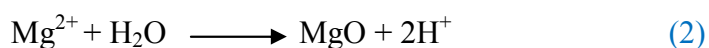
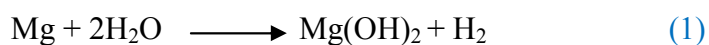


Figura 9. Serie electroquímica de los elementos más representativos.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix, la región de estabilidad del agua se encuentra entre las líneas marcadas como (a) y (b) y las diferentes regiones de estabilidad de las especies de magnesio están separadas por las siguientes reacciones:



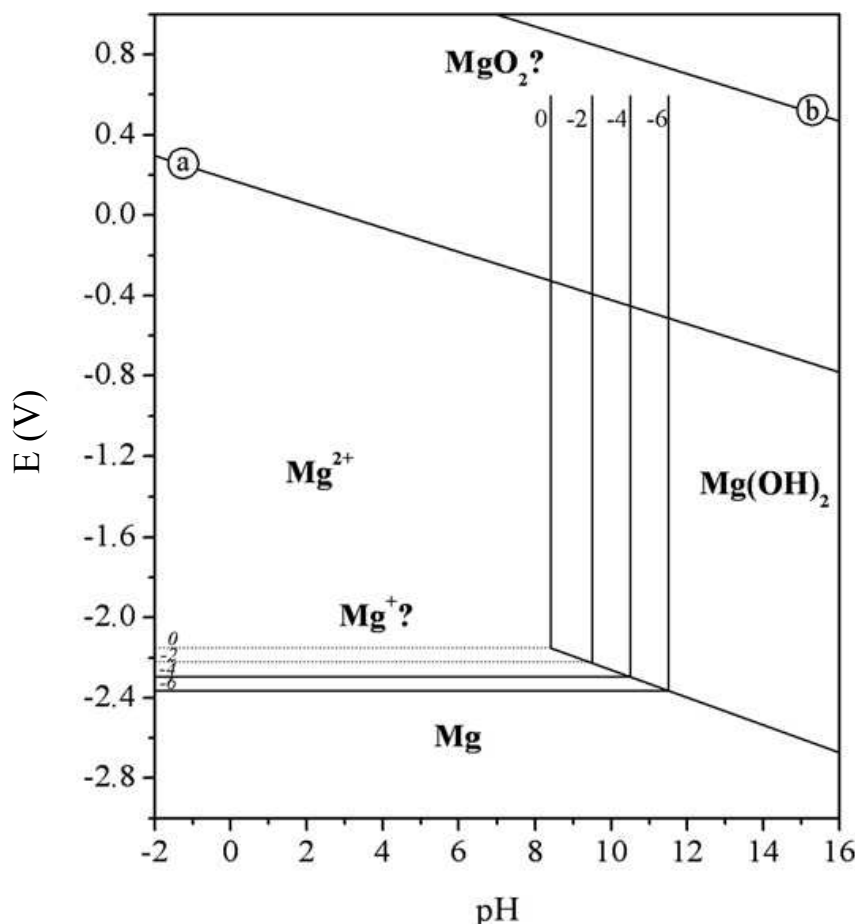
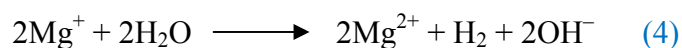


Figura 10. Diagrama de Pourbaix del Mg/H₂O.

En el diagrama también aparece una especie intermedia de iones Mg^+ que puede reaccionar con el agua para formar hidrógeno e iones Mg^{2+} de acuerdo con la siguiente reacción:



La formación de esta especie intermedia se utiliza con frecuencia para explicar un fenómeno que ocurre en la corrosión del magnesio conocido como NDE (Negative Difference Effect). Este fenómeno se caracteriza porque la cantidad de hidrógeno que se desprende aumenta con la corriente anódica aplicada y la cantidad de magnesio que se disuelve es mayor de lo esperado según lo estipulado por la ley de Faraday, dando lugar a una falta de concordancia entre resultados electroquímicos y gravimétricos [56].

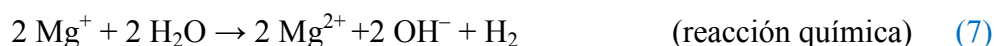
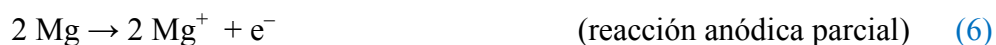


1.2.3. Mecanismo de corrosión

La disolución del magnesio en ambientes acuosos generalmente se produce por una reacción electroquímica con agua para producir hidróxido de magnesio e hidrógeno gas, por lo que la corrosión del magnesio no es sensible a la concentración de oxígeno en el medio [57,58], aunque la presencia de oxígeno es un factor importante en la corrosión atmosférica del Mg [59–61].

La Figura 11 ilustra las etapas implicadas en el proceso de corrosión del magnesio [48].

- a) Una capa protectora cubre la superficie del magnesio.
- b) La corrosión comienza a través de las grietas de la capa superficial, y se produce según las reacciones electroquímicas parciales (ecuaciones 5 y 6) y la reacción química (ecuación 7). En la reacción global (ecuación 8) se observa que se produce una molécula de hidrógeno gas por cada átomo de magnesio disuelto. Además la reacción global consume H^+ y produce OH^- , es decir, el pH aumenta lo que favorece la formación de una capa de hidróxido de magnesio (ecuación 9). Por lo que la reacción de formación del hidróxido de magnesio tiende a generar una capa de productos de corrosión poco protectora.
- c) La posibilidad de desarrollo de áreas locales de corrosión en zonas de la capa de $Mg(OH)_2$ conduce a la formación de oquedades y posterior desprendimiento de la misma, originando un proceso autocatalítico cuya intensidad depende del pH.



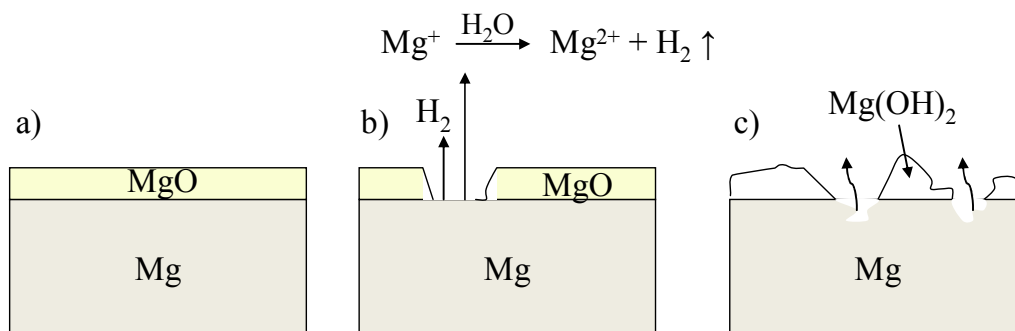


Figura 11. Etapas implicadas en el proceso de corrosión del magnesio.

La reacción general de corrosión en el caso de aleaciones de magnesio aún no está claramente establecida, sin embargo, se puede esperar que sea la misma que la del magnesio puro.

1.2.4. Tipos de corrosión

El mecanismo de corrosión depende de la composición y microestructura de las aleaciones y de la naturaleza del medio al que se exponen [62]. Por ejemplo, la corrosión atmosférica es uniforme en atmósferas industriales, mientras que la corrosión suele ser localizada en condiciones de inmersión. Se pueden distinguir los siguientes tipos de corrosión en base a la morfología del ataque:

a) Corrosión galvánica: existe grave riesgo de corrosión galvánica en las aleaciones de magnesio. Este tipo de corrosión ocurre cuando el magnesio está en contacto con otros metales o con compuestos intermetálicos que actúan como cátodos. Estos cátodos pueden ser extrínsecos, como impurezas en la aleación, o intrínsecos, como fases secundarias tales como Mg_2Si , Mg_2Pb , AlMn , FeMn , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, etc.

La Figura 12 ilustra el mecanismo de corrosión galvánica de formación de los pares galvánicos. En la Figura 12a se muestra un ejemplo de corrosión macrogalvánica. La aleación de Mg formada por fase α -Mg y fase β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ junto con la posible presencia de impurezas o inclusiones está en contacto con otro metal más noble que él,

por lo que la fase α -Mg, más rica en este elemento y de menor potencial, pasa a disolución como Mg^{2+} . Mientras que en la Figura 12b se observa un ejemplo de corrosión microgalvánica, en donde se crean pares galvánicos entre el Mg y otras fases secundarias o impurezas de la aleación que son más nobles y actúan como cátodos produciendo la disolución del Mg en la intercara entre ellos.

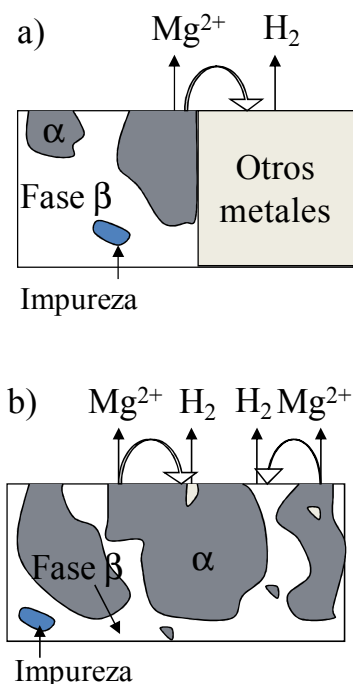


Figura 12. (a) Corrosión macrogalvánica. (b) Corrosión microgalvánica [47].

La velocidad de corrosión galvánica aumenta con los siguientes factores: alta conductividad del medio, gran diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, gran área de cátodo a ánodo y corta distancia entre ánodo y cátodo.

b) Corrosión por picadura: este tipo de ataque sólo se produce cuando el material opera a un potencial (potencial de corrosión, E_{corr}) superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura (E_{pic}), por debajo del cual la picadura pierde su actividad. Su valor depende de varios factores: tipo de anión agresivo y su concentración, composición del material metálico, pH, temperatura y geometría de la superficie. Normalmente el anión agresivo es un ión haluro, concretamente el ión Cl^- , muy habitual en aplicaciones próximas al agua de mar, ya que con otro tipo de aniones



no se produce el desarrollo de picaduras debido a que no se llega a superar el potencial de picadura.

La corrosión localizada por picadura de las aleaciones de magnesio en medios clorurados normalmente se inicia en forma de picaduras irregulares, las cuales crecen y terminan cubriendo toda la superficie [49]. El mecanismo es diferente [48] al de la picadura autocatalítica que se da en aceros inoxidable [63], debido a que parece no haber mucha tendencia a la picadura profunda, debido al aumento de pH y formación de la película de hidróxido de magnesio. Sin embargo, esto no siempre es cierto, debido a la gran influencia de la microestructura de la aleación en el mecanismo de corrosión.

La bibliografía recoge numerosos trabajos sobre el comportamiento a la corrosión del magnesio y sus aleaciones [64–68] investigándose en muchos de ellos la pasividad y la rotura de la capa pasiva (en forma de picadura) en soluciones acuosas. Un modelo típico del mecanismo de corrosión por picadura en aleaciones de magnesio se comenta a continuación para la aleación AM60 [69] (Figura 13), que presenta una microestructura de una matriz de la solución sólida de Al en Mg y partículas precipitadas de Al–Mn:

- La aleación AM60 está cubierta por una capa protectora de óxido. El potencial de la película de MgO es 1V.
- Cuando la aleación se sumerge en una solución acuosa de NaCl, los iones Cl^- se absorben en las zonas adyacentes a las partículas Al–Mn.
- Si el potencial de rotura de la capa de óxido alcanza el potencial libre de corrosión, la matriz actúa como ánodo en comparación con las partículas Al–Mn. Comienza a disolverse y la corrosión se localiza en la vecindad de las partículas Al–Mn.
- Se desarrolla una picadura, se desprende hidrógeno según las reacciones (6, 7 y 8), aumenta el pH y se forma $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- Al final, se forma una picadura por corrosión o una celda ocluida. El valor de pH final alcanza el valor de 10,4–10,5 y precipita hidróxido de magnesio tanto en el fondo de la picadura como en la superficie de la muestra.

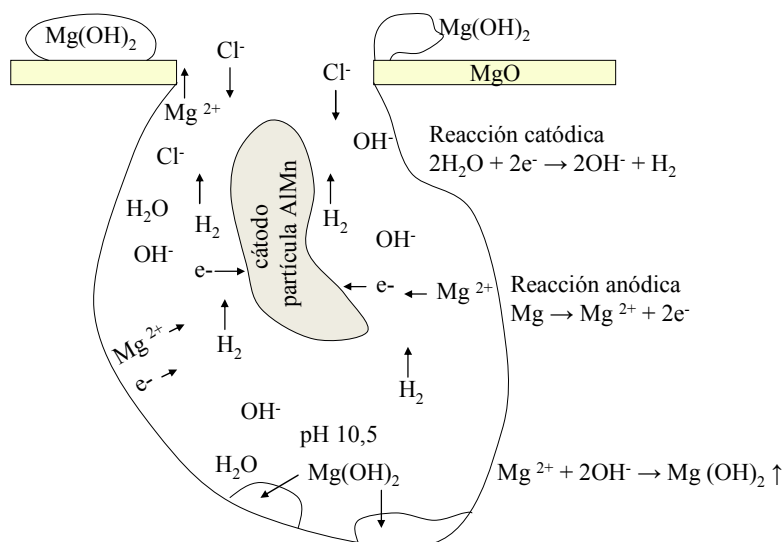


Figura 13. Esquema del mecanismo de corrosión por picadura para una aleación de magnesio (AM60) [69].

c) Corrosión intergranular: es discutible si el magnesio sufre corrosión intergranular o no. Según Maker [70] el magnesio no tiene tendencia a fenómenos de corrosión intercrystalina porque las fases secundarias en el límite de grano son catódicas respecto del centro y tienden a permanecer pasivas. La corrosión tiende a iniciarse en el área adyacente a los límites de grano hasta que finalmente el grano se corroe completamente. Sin embargo, estudios recientes muestran que la corrosión intergranular puede ocurrir en el magnesio [71].

d) Corrosión filiforme: aunque no aparece corrosión por aireación diferencial en el magnesio, debido a que la concentración de O_2 en solución no influye demasiado en la velocidad de corrosión [72], sí que se observa este tipo de corrosión en el magnesio con recubrimientos protectores, llamada corrosión filiforme [73].

e) Corrosión en resquicio: normalmente se considera que la corrosión en resquicio no se produce en las aleaciones de magnesio, aunque en ocasiones se observa la misma morfología de ataque en zonas con retención de humedad. No obstante, Ghali [71] sugiere que se podría producir corrosión en resquicio debido a la reacción de hidrólisis en el caso del magnesio y sus aleaciones.



f) Corrosión bajo tensión (CBT): este tipo de corrosión en el magnesio es principalmente transgranular. Algunas veces la CBT intergranular se produce como consecuencia de la precipitación de $Mg_{17}Al_{12}$ a lo largo de los límites de grano en aleaciones Mg–Al–Zn [74]. La formación de MgH_2 puede participar en la fragilización por hidrógeno [75]. En medio alcalino, por encima de pH 10,2, las aleaciones de magnesio parecen ser muy resistentes a la CBT. En soluciones neutras que contengan cloruros, e incluso en agua destilada, son sensibles al agrietamiento [76–79].

g) Corrosión por fatiga: hay muy poca investigación sobre este tipo de corrosión en aleaciones de magnesio [80]. Speidel [81] encontró que las grietas formadas por corrosión fatiga se propagan de modo tanto transgranular como intergranular y que el crecimiento de las grietas se acelera en los mismos ambientes que aceleran el crecimiento de las grietas por corrosión bajo tensión.

h) Oxidación a elevadas temperaturas: en presencia de oxígeno, la velocidad de oxidación del magnesio es una función lineal con el tiempo, indicando la formación de una capa de óxido no protectora sobre la superficie del magnesio. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de oxidación. Además, la mayoría de los elementos aleantes como aluminio y cinc aumentan la velocidad de oxidación a elevadas temperaturas.

1.2.5. Factores que influyen en el comportamiento a la corrosión

La corrosión de las aleaciones de magnesio depende de factores ambientales como la temperatura, pH, concentración de iones cloruro y humedad relativa. Depende también de su metalurgia, que incluye las impurezas, elementos aleantes, fases presentes y microestructura [57].

a) Influencia metalúrgica

Los principales elementos de aleación en las aleaciones de magnesio son el Al, Zn, Mn, y Zr. En menores porcentajes existen frecuentemente como impurezas el Fe, Ni y Cu.



La adición de estos elementos favorece la formación de compuestos intermetálicos como fases secundarias precipitadas que permiten obtener unas determinadas propiedades mecánicas o que simplemente actúan como impurezas, afectando en cualquier caso al comportamiento frente a la corrosión del material. Dependiendo de la composición de la aleación estos compuestos intermetálicos pueden variar.

El comportamiento de estos compuestos intermetálicos depende principalmente de la diferencia de potencial entre ellos y la matriz, de este modo, aquellas fases que son electroquímicamente más nobles que la matriz juegan el papel de cátodos mientras que la matriz circundante se disuelve, al actuar como ánodo. Algunos de estos compuestos intermetálicos disminuyen significativamente la resistencia al ataque localizado, especialmente aquellos que contienen cobre y/o hierro debido a su marcado carácter noble respecto al magnesio.

Por tanto, debido a la naturaleza electroquímica de la mayoría de procesos de corrosión, es de vital importancia conocer dentro de una aleación los diferentes potenciales de corrosión de las fases presentes. Así por ejemplo, Song [82] obtuvo valores de potencial para varios compuestos intermetálicos sumergidos en NaCl con el fin de poder hacer predicciones sobre la formación de celdas galvánicas en aleaciones de magnesio (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de potenciales de corrosión típicos para el magnesio y fases secundarias del magnesio en solución de NaCl (5%) después de 2 horas (pH=10,5).

Fase	E _{corr} (V)	Fase	E _{corr} (V)
Mg	-1,65	β-Mn	-1,17
Mg ₂ Si	-1,65	Al ₆ Mn(Fe)	-1,10
Al ₆ Mn	-1,52	Al ₆ (MnFe)	-1,00
Al ₄ Mn	-1,45	Al ₃ Fe(Mn)	-0,95
Al ₈ Mn ₅	-1,25	Al ₃ Fe	-0,74
Mg ₁₇ Al ₁₂ (β)	-1,20		
Al ₈ Mn ₅ (Fe)	-1,20		



El caso más perjudicial sería el compuesto intermetálico Al_3Fe ya que presenta la mayor diferencia con el potencial de corrosión del Mg.

✓ Impurezas

Los contaminantes microestructurales y los residuos procedentes de la fabricación pueden afectar significativamente en la corrosión. De hecho, Chino [83,84] observó que el magnesio y su aleación AZ31 recicladas por un proceso de estado sólido mostraban mejores propiedades mecánicas y superior resistencia a la corrosión que los materiales sin reciclar debido a que los óxidos contaminantes procedentes de los residuos en los materiales reciclados actuaban como barreras frente a la corrosión.

El hierro, níquel y cobre son sumamente perjudiciales para la corrosión de las aleaciones de magnesio porque tienen bajos límites de solubilidad en estado sólido, favoreciendo la formación de compuestos intermetálicos que actúan catódicamente [53,85]. Para la misma concentración, el efecto perjudicial de estos elementos disminuye en el orden $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu}$ [61]. Las velocidades de corrosión se multiplican por un factor de entre 10 y 100 cuando la concentración de estas impurezas aumenta [86].

El **hierro** es la impureza más común, proviene de los moldes de acero y tiene un efecto especialmente perjudicial sobre la corrosión si se supera el límite de tolerancia de 0,017% en ciertas aleaciones [57]. Existen dos hipótesis que justifican su efecto perjudicial. La primera hipótesis se basa en el par galvánico que se forma entre la matriz de magnesio y partículas de hierro dispersas en la matriz. El hierro precipita a menudo en forma de partículas Al-Fe que son catódicas respecto a la matriz de magnesio [87]. La segunda hipótesis, conocida como deposición en la superficie, se refiere a la deposición de las impurezas Fe, Ni, Cu y Co en la superficie del magnesio, produciéndose la reacción $\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe} + \text{Mg}^{2+}$. La diferencia entre ambas hipótesis está, en que en la primera, las nuevas fases precipitan en el interior de la aleación de magnesio, mientras que la segunda hipótesis se refiere a la deposición de partículas que actúan como cátodos en la superficie de la aleación de magnesio. Hoy en día no hay una clara respuesta a cuál de las dos hipótesis es la correcta [56].



El **níquel** es la impureza más perjudicial, tiene muy baja solubilidad en estado sólido y tiene bajos límites de tolerancia que dependen del tipo de procesamiento de la aleación de magnesio. El moldeo en arena, con bajas velocidades de solidificación, tolera sólo 10 ppm de níquel, comparado con el procesamiento por infiltración por moldeo que tiene una tolerancia de 50 ppm [88].

En cuanto al **cobre**, pequeñas cantidades de este elemento tienen un efecto beneficioso sobre la resistencia a la fluencia en las aleaciones de magnesio obtenidas por moldeo mediante infiltración (proceso no muy habitual), pero acelera fuertemente la corrosión en agua de mar [89]. La adición de cobre a las aleaciones Mg–Al–Zn también ha demostrado tener un efecto perjudicial sobre la resistencia a la corrosión. Esto puede atribuirse a la incorporación del cobre en la fase eutéctica como inclusión Mg (Cu, Zn) [57].

Las aleaciones de magnesio actuales tienen limitado las cantidades de Ni y Cu por lo que no suelen afectar a la resistencia a la corrosión.

La Figura 14 muestra el efecto de la adición de estos elementos en la velocidad de corrosión en 3% NaCl.

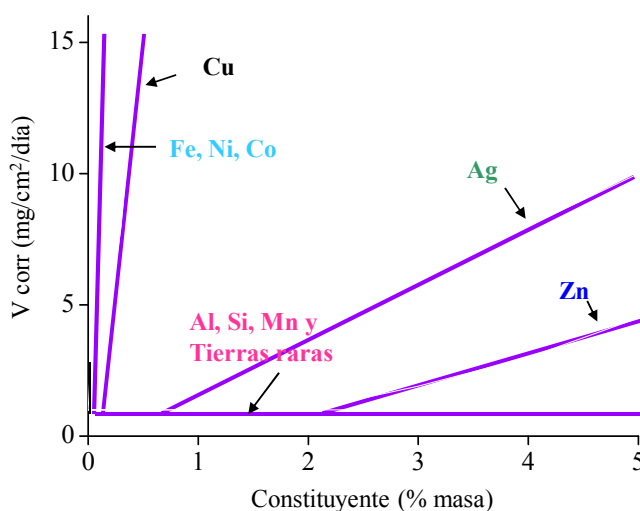


Figura 14. Variación de la velocidad de corrosión para aleaciones binarias en función de la concentración de aleantes expuestas durante 16 semanas a inmersión en 3% NaCl [57].



✓ Elementos aleantes

La investigación en metalurgia de magnesio ha evidenciado que la habilidad del magnesio para resistir corrosión en un ambiente salino depende fuertemente de que se consiga que las impurezas (hierro, níquel, cobre) estén por debajo de sus límites máximos estipulados durante toda la operación de producción. Éstas, tienen baja sobretensión para la descarga de hidrógeno y actúan como cátodos favoreciendo fenómenos de corrosión galvánica. Sin embargo, los aleantes más comunes como aluminio, zinc, manganeso y cerio combinan un potencial de corrosión activo con una elevada sobretensión para la descarga de hidrógeno, por lo que son menos perjudiciales [90].

El **aluminio** en las aleaciones de magnesio está parcialmente disuelto en la solución sólida α y parcialmente precipitado en forma de $Mg_{17}Al_{12}$ (fase β) a lo largo de los límites de grano tanto como una fase continua como formando parte de una estructura laminar [15].

En general, un aumento en el porcentaje de aluminio en las aleaciones de magnesio, disminuye la velocidad de corrosión [51,82,91–93]. Las aleaciones que contienen 8–10% Al son las aleaciones de magnesio más resistentes a la corrosión. Sin embargo, se han encontrado resultados contradictorios en la bibliografía, que podrían ser debidos a diferentes niveles de impurezas o a diferentes microestructuras como resultado de los distintos métodos de fabricación [2,94–95].

Lunder y colaboradores [96] justifican que el aluminio acelera la disolución anódica en concentraciones menores que el 8%, mientras que por encima del 10% disminuye ésta. Sin embargo, Song [47,66] encontró que un aumento en el contenido de aluminio en la fase α siempre mejora la resistencia a la corrosión. Además, los resultados obtenidos para aleaciones enfriadas rápidamente con diferentes adiciones de aluminio en las que no se produce la precipitación de fase β , muestran un efecto positivo de la adición de aluminio frente a la corrosión [97].



Por tanto, parece que el aluminio mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, pero como se discutirá más adelante, su efecto está fuertemente influenciado por la morfología y distribución de la fase β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$).

La Figura 15 muestra cómo varía el potencial de corrosión con la adición de aluminio, observándose un desplazamiento hacia valores más nobles a medida que aumenta su concentración, lo que justificaría que la adición de aluminio es favorable para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio.

Sin embargo, se ha encontrado que el aluminio también tiene un efecto perjudicial en la resistencia a la corrosión del magnesio, ya que el límite de tolerancia del hierro disminuye casi linealmente con el aumento de aluminio. Esta tendencia parece estar relacionada con la formación de una fase intermetálica pasiva Fe–Mn–Al durante la solidificación [91].

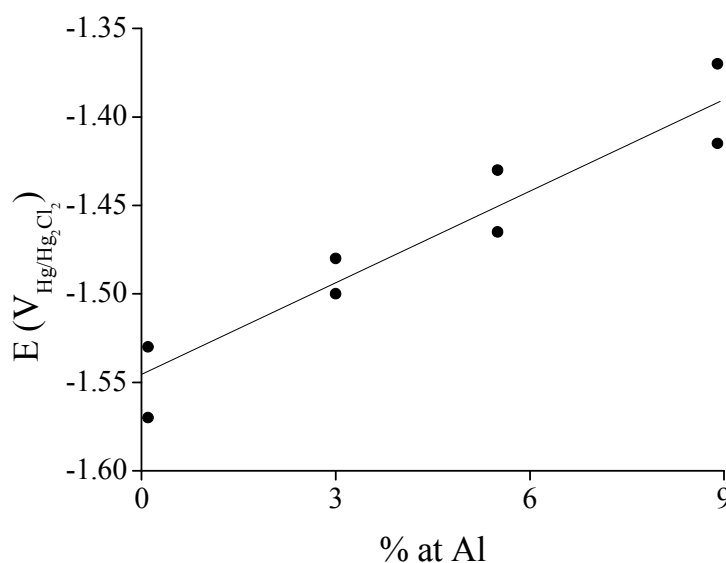


Figura 15. Variación del potencial de corrosión con la adición de aluminio.

Para las aleaciones AZ (Mg–Al–Zn), el contenido en aluminio de la solución sólida puede variar desde un 1,5% en el centro de grano hasta el 12% en la proximidad de la fase β [96,98–103]. Por tanto, la corrosión de estas aleaciones en ocasiones comienza en



el interior de los granos α , con menor contenido en aluminio, y se detiene en los límites de grano antes de alcanzar la fase β , donde el contenido en aluminio es superior al del interior de los granos [104].

El **cinc** mejora la tolerancia al nivel de impurezas de Fe, Cu y Ni de las aleaciones Mg–Al [23], aunque sus cantidades están limitadas a 1–3% ya que la sensibilidad de las aleaciones AZ (Mg–Al–Zn) a la corrosión filiforme aumenta cuando el contenido en Zn aumenta por encima de este intervalo [105–107].

No obstante, Kim [108] estudió el efecto que tenía en el comportamiento a la corrosión, diferentes adiciones de Zn en la aleación AZ91 y encontró que adiciones de un 4% de Zn mejoraban la resistencia a la corrosión, indicando que se necesitan más investigaciones para aclarar la razón del aumento de la resistencia a la corrosión por adiciones de Zn.

Yin [21] estudió el efecto del Zn en el comportamiento a la corrosión y en las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio, encontrando que la adición de Zn aumenta la resistencia a la tracción, mejora la plasticidad de las aleaciones de magnesio y disminuye el tamaño de grano. Los estudios mostraron que la mejor resistencia a la corrosión se obtiene con una adición de aproximadamente un 1% de Zn. El Zn desplaza el potencial de corrosión y de picadura a valores más nobles, indicando que mejora la estabilidad de la capa de pasivación y por tanto la resistencia a la corrosión.

El **manganeso** se añade a muchas aleaciones comerciales, especialmente a la serie AZ (Mg–Al–Zn), para mejorar la resistencia a la corrosión ya que forma compuestos intermetálicos con el Fe disminuyendo la cantidad de éste como impureza [109], provocando también el afino de grano [110,111]. No obstante, una adición elevada de Mn puede resultar perjudicial ya que tiende a formar compuestos intermetálicos Al–Mn, impidiendo al Al formar $Mg_{17}Al_{12}$ que actúa como barrera frente a la corrosión [42,112–114].

El **circonio** como se ha comentado, es el aleante principal del segundo grupo de aleaciones de magnesio. Se ha encontrado que no es sólo un eficaz afinador de grano,



sino que también puede estabilizar la matriz de magnesio y reducir su velocidad de corrosión. Sin embargo, el exceso de Zr es perjudicial ya que puede provocar la precipitación de Zr en la matriz, lo que perjudica la resistencia a la corrosión [115,116].

Las **tierras raras** mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio dependiendo del medio y de los valores de pH [116]. También han demostrado mejorar las propiedades de las aleaciones de magnesio a elevadas temperaturas [117].

Las tierras raras se obtienen generalmente como mezcla de varios metales, los más comunes ricos en Ce, seguidos de La con pequeñas cantidades de Nd y en ocasiones Pr e Y. Estos elementos se consideran aleantes caros, sin embargo, algunos son mucho más económicos que otros más comunes por lo que su selección podría hacer a las aleaciones Mg–RE más competitivas en cuanto al coste.

Otros elementos. En lo relativo a la adición de otros elementos, algunos trabajos [118–123] han estudiado el efecto de la adición de pequeñas cantidades de elementos aleantes como Sb, Ca, Bi, Si y Pb a la aleación AZ91, que mejoran la moldeabilidad, la estabilidad microestructural o la resistencia a la corrosión debido a la formación de compuestos intermetálicos con el aluminio.

Recientemente, Candan [124] estudió el efecto de la adición de pequeñas cantidades de Pb en la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91. El resultado es que el plomo no sólo mejora las propiedades mecánicas, sino que también mejora la resistencia a la corrosión debido a que limita la aparición de compuestos intermetálicos, especialmente limita la nucleación del eutéctico $\alpha+\beta$ aumentando el contenido en aluminio en la matriz α -Mg. Así para una adición de 1% Pb, la resistencia a la corrosión aumentaba en un 98%.

La Tabla 5 muestra un resumen del efecto que tiene sobre las propiedades del magnesio la adición de distintos elementos:

*Tabla 5. Efecto de los elementos de aleación sobre el magnesio.*

Elemento	Efecto
Al	Permite aumentar la resistencia y afinar el grano. Además mejora la resistencia a la corrosión.
Mn	Permite la eliminación de impurezas (sobretudo Fe) mediante precipitación de intermetálicos, lo que mejora la resistencia a la corrosión.
Zn	Contribuye al afino de grano, aunque no debe incorporarse en demasiada cantidad pues provocaría fisuración en caliente.
Zr	Contribuye en gran medida al afino de grano, con lo que mejora la ductilidad pero no beneficia en la resistencia mecánica.
Ce, La, Nd y Pr	La adición de pequeñas cantidades de estos elementos mejora enormemente la resistencia a la fluencia en caliente hasta unos 250 °C, pero estas aleaciones binarias tienen baja resistencia a la tracción. Estos aleantes permiten reducir la microporosidad de las aleaciones Mg–Zn, y dado su bajo punto de fusión forman fácilmente eutécticos lo que mejora su moldeabilidad.
Th	Pequeñas cantidades de este aleante mejoran la resistencia a la fluencia en caliente hasta 350 °C, y evita la microporosidad y la fragilización de las aleaciones Mg–Zn, a la vez que aumenta su ductilidad. Su presencia mejora la moldeabilidad y la soldabilidad.
Ag	Mejora considerablemente la resistencia a la tracción.

✓ Microestructura y fases secundarias

La mayoría de los elementos aleantes sólo afectan a la corrosión una vez que han formado fases secundarias. Estas últimas y otros parámetros microestructurales como el tamaño de grano juegan un papel importante en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de magnesio.



No se ha descubierto ningún elemento aleante que produzca una solución sólida con el magnesio cuya velocidad de corrosión sea menor que la del magnesio puro en una solución al 3% de NaCl [82].

La adición de elementos aleantes favorece la formación de fases secundarias o compuestos intermetálicos, catódicos frente a la matriz de Mg, que produce la formación de pares galvánicos favoreciendo el proceso de corrosión. Sin embargo, una distribución de fases secundarias de microestructura fina, continua y homogénea puede actuar de barrera frente al ataque corrosivo [125,126].

Zhao en sus estudios [127–131] ha observado que la corrosión de una aleación polifásica de magnesio en una solución de 3% NaCl está controlada por los factores siguientes: la composición de la matriz α -Mg, la composición de las fases secundarias y la distribución de éstas.

Así por ejemplo, en las aleaciones de magnesio AZ (Mg–Al–Zn), la fase β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), catódica respecto a la matriz de magnesio, se forma cuando el contenido en aluminio es superior al 6%. Esta fase juega un doble papel dependiendo de su fracción en volumen ($f = V_{\beta}/V_{\alpha}$) y de su distribución microestructural. Si la fracción en volumen es baja, la fase β actúa como cátodo causando corrosión galvánica, acelerando la corrosión de la matriz α -Mg [132]. Si por el contrario la fracción en volumen es alta, la fase β actúa como una barrera inhibiendo parcialmente el ataque por corrosión [92,96,133]. Una microestructura con tamaño de grano fino tiene la fase secundaria distribuida de manera más uniforme y continua a lo largo de los límites de grano, por lo que la fase β actúa como barrera debido a su casi continua distribución a lo largo de los límites de grano. Mientras que una distribución de fase discontinua debido a una microestructura con granos gruesos, hace que la fase β actúe como cátodo acelerando la corrosión de la matriz de magnesio [52,96,126,134]. Algunos autores [135,136] han encontrado diferencias de potencial de hasta 200 mV alrededor de esta fase, dependiendo de la aleación de magnesio, valor suficiente para formar un par galvánico.

La Figura 16 muestra una representación esquemática del efecto de la fase β como barrera frente a la corrosión.

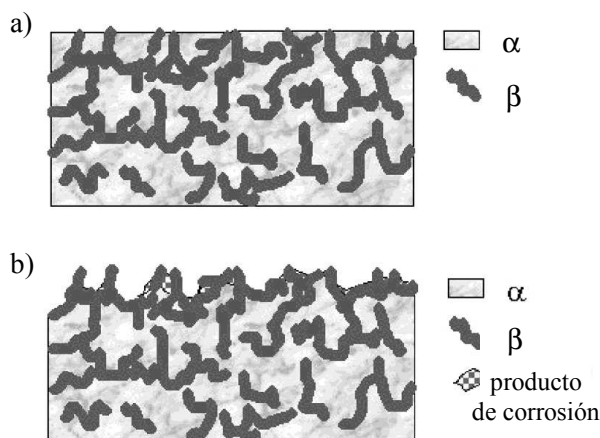


Figura 16. Representación esquemática de la protección de la fase β . (a) Superficie inicial. (b) Superficie final [47].

A las aleaciones Mg/Al se les adiciona Mn para estabilizar el Fe. Este hecho favorece la formación de compuestos intermetálicos Al–Mn cuyo potencial de corrosión se sitúa aproximadamente entre $-1,5$ V y $-0,91$ V, siendo en algunos casos más noble que la fase β ($-1,20$ V) (Tabla 3), pudiendo formar intensos pares galvánicos favoreciendo los procesos de corrosión. Por eso, estos precipitados son más perjudiciales que la fase β [137–139]. Sin embargo, los cátodos más potentes en las aleaciones de Mg–Al son las fases ricas en hierro, en particular la fase FeAl_3 , debido a su elevado potencial y bajo sobretensión para la descarga de hidrógeno [82] (Tabla 3).

b) Influencia del medio

La resistencia a la corrosión de los materiales se refiere siempre a determinados medios. En cuanto a las aleaciones de magnesio, hay menos medios adecuados (para resistir a la corrosión) que para otros materiales más utilizados como el aluminio o el acero. Por ejemplo, las aleaciones de magnesio son normalmente estables en soluciones básicas



debido a la formación de una capa parcialmente protectora de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [140], mientras que en soluciones neutras y ácidas se pueden disolver a elevada velocidad.

Se sabe que las aleaciones de magnesio tienen buena resistencia a la corrosión atmosférica tanto interior como exterior, y en algunos casos tiene una resistencia a la corrosión similar a algunas aleaciones de aluminio [141].

Algunos estudios [59,60,62,142–147] han evaluado la corrosión atmosférica en el campo de las aleaciones de magnesio, siendo más numerosos los estudios referidos a la corrosión en medios acuosos [49,50,56,76,115,125,148–155].

El comportamiento a la corrosión en el medio ambiente difiere considerablemente del comportamiento en solución [60]. Así por ejemplo, Tomashov [156] observó que la reacción catódica principal en solución, es la reducción del agua, mientras que durante corrosión atmosférica, la reacción catódica es la reducción del oxígeno.

Las variables que influyen de una forma importante para comprender el mecanismo de corrosión de las aleaciones de magnesio en distintos medios son: humedad relativa, temperatura, pH del electrolito y concentración de iones cloruro. Pasamos a detallar el papel que ejerce cada uno de estos factores.

✓ **Humedad relativa**

La humedad desempeña un papel importante en la corrosión del magnesio y sus aleaciones [140]. En atmósfera normal (con humedad) el magnesio tiende a recubrirse de una capa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Esta capa de óxido es menos estable e impermeable que la que se forma en el caso del Al y aceros inoxidable. Su comportamiento es razonablemente protector en muchos ambientes rurales e industriales, pero el grado de ataque aumenta considerablemente por encima del 90% de humedad relativa [147,157].

De acuerdo con la teoría de Splinter el efecto perjudicial de la humedad relativa se asocia con la disociación/descomposición del vapor de agua, que participa en el proceso



de oxidación superficial, así la capa superficial formada aumenta en espesor rápidamente en presencia de vapor de agua [158].

Normalmente, las superficies de las aleaciones de magnesio limpias, sin protección, expuestas a la atmósfera en interiores o exteriores libres de niebla salina, desarrollan una película gris que protege al metal de la corrosión. Estas aleaciones muestran diferentes velocidades de corrosión dependiendo de la aleación y del contenido en elementos aleantes [140]. Por ejemplo, Lindström [143] clasificó la velocidad de corrosión de algunas aleaciones ($AZ91D < AM60 < AM20$) en 95% de humedad relativa a 22 °C, indicando el efecto positivo del aluminio en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio expuestas a medios húmedos.

La presencia de NaCl y/o CO_2 en la atmósfera afecta al mecanismo de corrosión de las aleaciones de magnesio en ambientes húmedos. Se ha observado una alta susceptibilidad a la corrosión en presencia de NaCl y ausencia de CO_2 , con corrosión localizada y formación de hidróxido de magnesio como el producto de corrosión principal [159]. En presencia de CO_2 , el mecanismo de corrosión aparece en forma de corrosión generalizada con desarrollo de una capa gris de óxido sobre la superficie. El aumento de resistencia a la corrosión se ha atribuido a la formación de carbonatos de magnesio en la superficie que bloquean el proceso de corrosión [142,144].

✓ **Temperatura**

En general la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura [62,160]. El aumento de la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura en las aleaciones ternarias, es superior a la velocidad de degradación del magnesio puro. Esto puede ser debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las aleaciones que se activan a temperaturas más altas.

✓ **pH del electrolito**

El valor del pH del medio tiene un efecto importante en la morfología de la corrosión y en el número de picaduras. La corrosión de las aleaciones de magnesio en soluciones



neutras o alcalinas normalmente comienza en forma de picaduras [141]. Sin embargo, cuando el pH alcanza valores superiores a 10,5 se forma una capa estable de $Mg(OH)_2$ que puede proporcionar cierta protección en el intervalo de pHs básicos.

✓ **Concentración de iones cloruro**

Pequeñas cantidades de sales disueltas en el agua, especialmente cloruros o sales de metales pesados, rompen localmente la película protectora y provocan corrosión localizada por picadura [53,88]. En particular, los iones cloruro promueven el ataque rápido del magnesio en soluciones acuosas neutras como el agua de mar. En lo que se refiere al efecto de la concentración, Ambat [99] observó que la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de la concentración de iones cloruro a todos los valores de pH.

1.3. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

1.3.1. Generalidades

La baja densidad de las aleaciones de Mg es un factor a tener en cuenta en el diseño de piezas donde se busca una disminución de peso. Pero su escasa resistencia a la corrosión obliga a desechar a menudo este tipo de aleaciones en muchas aplicaciones. Por ello, cualquier proceso que reduzca su sensibilidad a la corrosión puede potenciar el uso de estas aleaciones.

El empleo de recubrimientos permite prevenir en gran medida la corrosión ya que éstos forman una barrera entre el metal y el medio agresivo, siempre y cuando sea uniforme, con buena adherencia y esté libre de porosidad. La combinación de tecnologías de recubrimiento como el láser, inhibidores lantánidos, anodizado, tratamientos de conversión, pinturas, recubrimientos por proyección térmica, etc. hacen que sea previsible poder prevenir e incluso inhibir los procesos de corrosión disminuyendo la actividad del Mg [161,162]. En un trabajo de Gray y Luan [163] se puede encontrar una extensa revisión de los métodos de protección aplicados sobre materiales de magnesio.



Las investigaciones realizadas en los últimos años en el campo de la lucha contra la corrosión/degradación química de las aleaciones base magnesio suelen estar relacionadas con distintos métodos de desarrollo tanto de recubrimientos como, en menor proporción, de modificaciones superficiales. La Figura 17 muestra un esquema general de los métodos de protección utilizados para el magnesio y sus aleaciones:

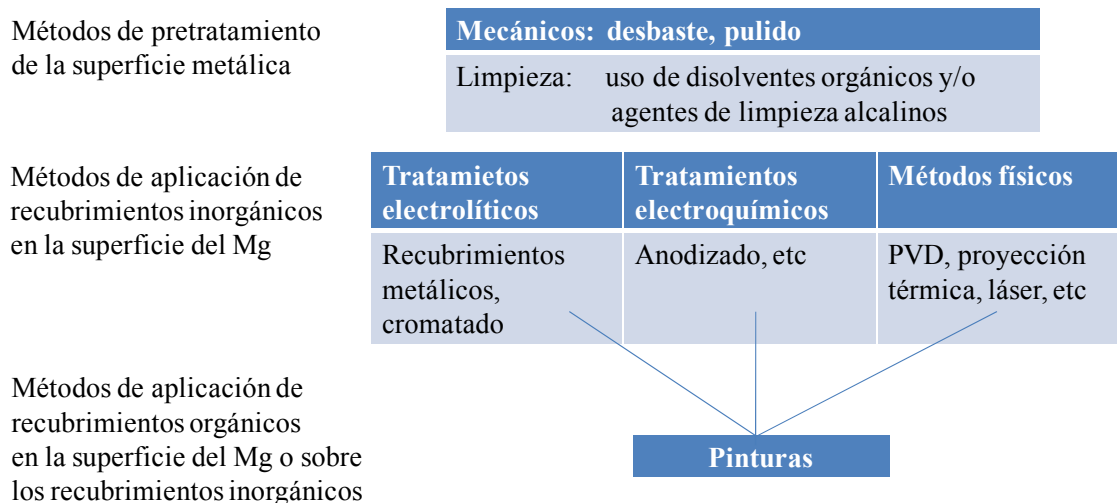


Figura 17. Tratamientos superficiales de los materiales base magnesio.

Vamos a presentar los métodos más comunes de protección que se aplican a estas aleaciones.

✓ Plateado

Consiste en producir un recubrimiento metálico sobre la superficie del material a proteger a partir de una solución de la sal del metal, donde éste se reduce sobre la superficie del material deseado. Sin embargo, en atmósferas marinas y en condiciones de niebla salina, no se obtienen buenos resultados y esto ha limitado su uso en las industrias automovilística, aeroespacial y marina [164,165]. El uso de baños electroquímicos tiene ciertas limitaciones, porque a menudo se emplean baños tóxicos con cromatos y productos cianurados y fluorurados altamente contaminantes. Por tanto se necesitan métodos de reciclado, a veces caros, que alejan a este tipo de tratamientos de lo que se denomina tecnología verde.



✓ *Recubrimientos por conversión*

Se efectúan mediante tratamientos químicos o electroquímicos para producir capas protectoras de óxidos metálicos, cromatos, fosfatos u otros compuestos que puedan producir enlaces sobre la superficie metálica [166]. Es un tratamiento barato, de fácil aplicación y el recubrimiento obtenido tiene propiedades regenerativas además de proporcionar buena protección contra la corrosión [167–172]. Pero a menudo contienen Cr^{6+} , lo que representa un serio riesgo medioambiental [173,174]. Está previsto que la Unión Europea prohíba su uso a partir del 2010, por lo que será conveniente buscar otros procesos de protección.

✓ *Anodizado*

Consiste en formar artificialmente una capa de óxido en la superficie del metal, con el objetivo de producir un recubrimiento estable y adherente, obteniéndose así un recubrimiento con resistencia mecánica y a la corrosión. Existen sin embargo, algunos problemas para la obtención de buenos recubrimientos, asociados a la presencia de heterogeneidades en el material a recubrir, que son típicas de las aleaciones de Mg, tales como porosidad, presencia de inclusiones o compuestos intermetálicos que conducen a una falta de homogeneidad electroquímica y por tanto a depósitos no homogéneos [175,176].

✓ *Recubrimientos orgánicos o poliméricos*

Las capas orgánicas de tipo epoxi presentan una alta resistencia a la corrosión, pero requieren de procesos de pretratamiento con objeto de producir recubrimientos con buena adherencia. El principal problema de estos recubrimientos es su pobre resistencia a altas temperaturas, aunque son efectivos en ambientes marinos [177]. Si se aplican al magnesio, la superficie del material debe estar libre de contaminantes y por tanto se deben usar métodos convencionales de limpieza. Además, las pinturas permiten gran variedad de coloraciones.



✓ *Modificación superficial con láser*

Este proceso de fusión de la superficie metálica y solidificación rápida sólo afecta a una pequeña región de la superficie del material. Las ventajas de esta técnica consisten en la facilidad de tratar superficies de geometría complicada, control de la profundidad del tratamiento, coste aceptable de operación y control de la composición de la capa superficial modificada [178,179]. Sin embargo, queda mucho por hacer en cuanto a la generación de microestructuras homogéneas de tamaño micrométrico, libre de defectos (poros, grietas, etc.) y libres de fases catódicas frente a la matriz (compuestos intermetálicos) mediante la aplicación de la tecnología láser [180–185].

✓ *Deposición en fase gaseosa*

Existen diversos procesos de deposición en forma gaseosa:

1. Recubrimientos por proyección térmica, que consisten en la proyección mediante pistola de partículas de cerámicos, metales, cermets o polímeros por encima o cerca de su punto de fusión. Tiene la desventaja de que no recubre todas las cavidades de la superficie a recubrir, presentan porosidad, suelen requerir un posterior sellado y además producen humos que pueden resultar nocivos [186,187].
2. Deposición química en fase vapor (CVD), que consiste en la deposición química de un sólido desde una fase gaseosa sobre una superficie caliente [188]. Este proceso tiene la limitación de la posible naturaleza tóxica de los precursores [189–195] y del bajo punto de fusión del Mg, ya que los sustratos deben ser estables a temperaturas mayores de 600 °C.
3. Deposición física en fase vapor (PVD), consiste en la deposición de átomos o moléculas desde el vapor sobre el sustrato. Este proceso, al igual que el anterior presenta dos problemas, la temperatura de deposición no debe ser superior a la estabilidad de las aleaciones de Mg (aproximadamente 180 °C) y como consecuencia disminuye la adhesión del recubrimiento al sustrato [196–203], aunque suponen procesos todavía en desarrollo.



Otras técnicas como recubrimientos por difusión, implantación iónica o recubrimientos sol-gel también están siendo investigadas [204–213].

1.3.2. Recubrimientos por proyección térmica

Presentamos cual es el estado del arte del proceso de proyección térmica. Este procedimiento es el que se ha utilizado en esta investigación para mejorar el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de Mg.

a) Generalidades

Las tecnologías de recubrimiento de superficies están experimentando un crecimiento espectacular durante los últimos años debido a la gran cantidad de aplicaciones que surgen cada día en todo tipo de entornos industriales. Destacan entre ellas los sistemas de proyección térmica, que se han empleado desde hace poco más de un siglo cuando en 1902 el ingeniero suizo Schoop lo usó para recubrir una superficie metálica [214,215]. Estos sistemas consisten básicamente en la proyección térmica de una amplia gama de materiales (metálicos, cerámicos, combinaciones de ellos e incluso algunos polímeros, en forma de polvo o alambre), en forma fundida o semifundida. Esto se consigue a través de una pistola (proyector) que aporta energía cinética y térmica al material, por medio de una corriente de gas o aire comprimido para poder ser impulsado a alta velocidad, con una temperatura determinada, contra una superficie o sustrato que queda recubierto por el material impregnado. Las técnicas de proyección térmica utilizan sistemas de combustión por combustible, plasma o un arco eléctrico. Los recubrimientos pueden aplicarse bajo condiciones atmosféricas normales o en atmósferas especiales. Estas técnicas pueden aplicarse, además, en forma manual o automática [215–218]. Como ocurre en todos los procesos que tienen como objetivo generar un revestimiento, resulta fundamental un proceso previo apropiado de preparación de la superficie, en particular, en el caso de la proyección térmica es necesario contar con una superficie con un nivel de rugosidad apropiado que permite la adhesión del revestimiento. Normalmente se consigue una buena adhesión granallando con abrasivos como el corindón, que garantiza una rugosidad adecuada [219]. Cabe destacar también que durante el proceso de proyección térmica, el material a recubrir no

debe superar los 150–200 °C [218] para evitar los cambios estructurales o tensiones añadidas.

Por tanto, los pasos que se deben seguir en un proceso de proyección térmica son los siguientes:

- Limpieza de la superficie a recubrir.
- Preparación de la superficie generalmente mediante un granallado con corindón sintético o granalla metálica angular.
- Proyección de la capa de anclaje, o de la capa directamente en el caso de que esta última sea autoanclante.
- Mecanizado o rectificado final del recubrimiento si es necesario.

La Figura 18 muestra un dibujo esquemático del proceso de proyección térmica.

Proyección Térmica

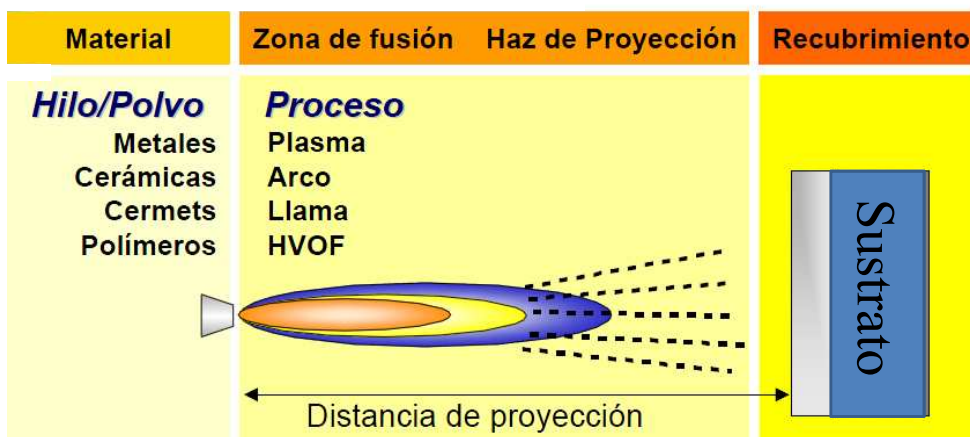


Figura 18. Esquema del proceso de proyección térmica.



Los mecanismos de adhesión depósito–sustrato pueden ser clasificados en tres categorías principales [220]:

- Unión mecánica: una partícula fundida golpea contra una superficie rugosa, entonces, el entrelazamiento mecánico entre las asperezas del depósito y del sustrato conducirá a una adherencia mecánica.
- Unión metalúrgica: consecuencia de la formación de una zona de interdifusión o un compuesto intermedio entre el material proyectado y el sustrato.
- Unión física: debida a la acción de las fuerzas de Van der Waals entre depósito y sustrato.

b) Tipos de proyección térmica

Hay diferentes procesos de proyección térmica, actualmente los más utilizados son:

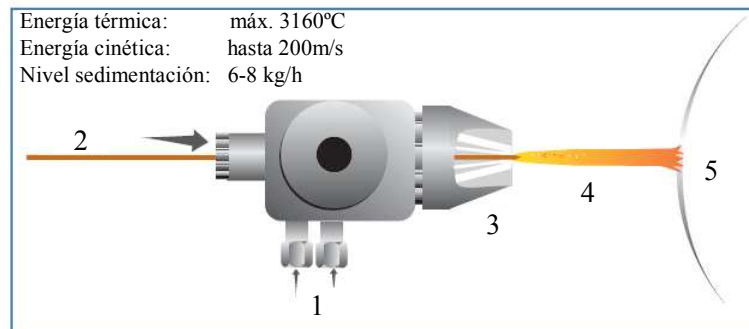
- ✓ Proyección térmica por combustión usando hilo
- ✓ Proyección térmica por combustión usando polvo
- ✓ Proyección térmica con arco eléctrico
- ✓ Proyección por plasma
- ✓ Detonación
- ✓ Proyección térmica por combustión a gran velocidad (HVOF)

Los diferentes métodos de proyección térmica no compiten entre sí, sino que se complementan gracias a sus características específicas individuales.

✓ Proyección térmica por combustión usando hilo

Para este tipo de proyección se va fundiendo de forma continua el material de aporte en el centro de una llama de acetileno/oxígeno (Figura 19). Con la ayuda de un gas pulverizador, por ejemplo aire comprimido o nitrógeno, se separan del área de fusión diminutas partículas en forma de gotas, que son lanzadas sobre la superficie ya preparada de la pieza a tratar. La proyección con llama, usando hilo o alambre, es un método muy extendido y que aporta un elevado nivel de calidad del recubrimiento. En

el sector de automoción se aplican así cada año varios centenares de toneladas de molibdeno en las horquillas del cambio, los anillos de sincronización y los segmentos [221].



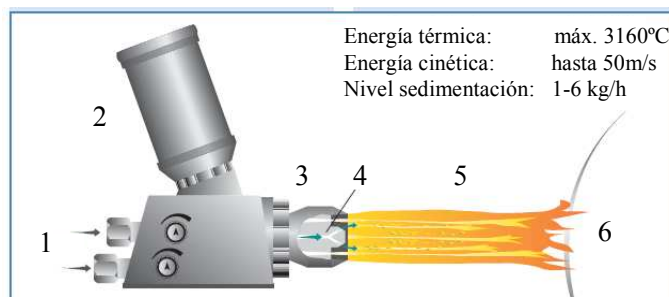
Proyección térmica por combustión, usando hilo

- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 1. Acetileno/oxígeno | 4. Llama de Acetileno/Oxígeno |
| 2. Hilo o varilla | 5. Pieza de trabajo |
| 3. Boquilla del soporte | |

Figura 19. Pistola de proyección térmica por combustión usando hilo.

✓ Proyección térmica por combustión usando polvo

El material de aporte en forma de polvo se funde en una llama de acetileno/oxígeno y con la ayuda de los gases de combustión en expansión, es lanzado sobre la superficie de la pieza a tratar (Figura 20). Si es necesario, se puede usar también un gas adicional (por ejemplo argón o nitrógeno) para proyectar las partículas de polvo. La enorme variedad de materiales de aporte, con más de 100 tipos diferentes, ofrece un amplio abanico de posibilidades para la aplicación de polvo. Por este proceso térmico se mejora considerablemente la adherencia del material de recubrimiento en la pieza base. Los campos de aplicación son, por ejemplo: casquillos protectores para ejes, transportadores de rodillos, asientos de rodamientos, ventiladores, rotores, troqueladoras, etc.



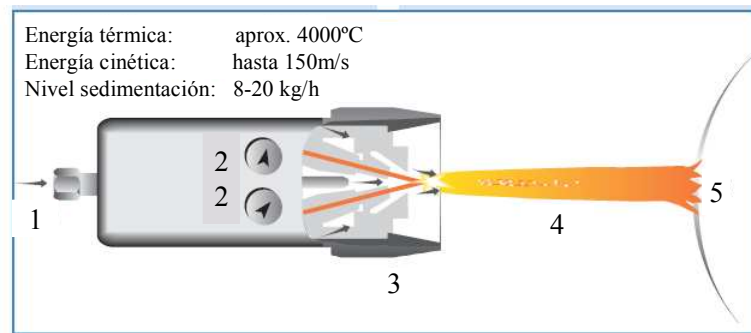
Proyección térmica por combustión, usando polvo

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. Acetileno/oxígeno | 5. Llama de Acetileno/Oxígeno y |
| 2. Recipiente de polvo | partículas del material de recubrimiento |
| 3. Boquilla de soplete | 6. Pieza de trabajo |
| 4. Gas transportador + polvo | |

Figura 20. Pistola de proyección térmica por combustión usando polvo.

✓ Proyección térmica con arco eléctrico

Se usan dos hilos como electrodo, que pueden ser de tipo análogo o diferente, que se funden en un arco y, con la ayuda de un gas pulverizador, por ejemplo aire comprimido, se proyectan sobre la superficie ya preparada de la pieza de trabajo (Figura 21). La metalización con arco es un sistema de aplicación de hilo de gran rendimiento, pero sólo pueden aplicarse de esta forma materiales eléctricamente conductores. Usando nitrógeno o argón como gas pulverizador, se puede evitar en gran parte la oxidación lógica de los materiales base. Campos de aplicación son, por ejemplo: recubrimiento de superficies de grandes depósitos, protección contra la corrosión, etc.



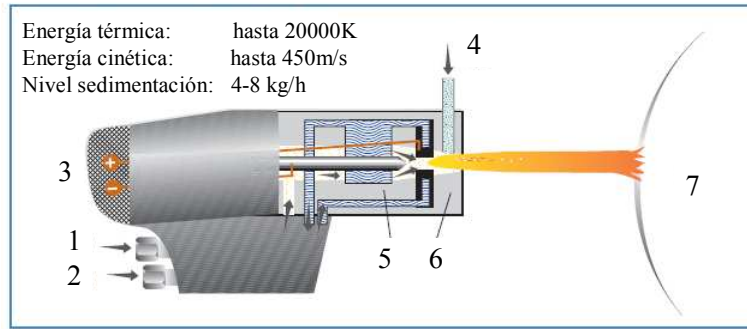
Proyección térmica con arco

- | | |
|------------------------|-----------------------------------|
| 1. Gas pulverizador | 4. Hilo eléctricamente conductivo |
| 2. Gas protector | 5. Pieza de trabajo |
| 3. Cabezal del soplete | |

Figura 21. Pistola de proyección térmica con arco.

✓ Proyección térmica con plasma

El polvo de recubrimiento se funde dentro o fuera de la pistola de inyección en un haz de plasma y se proyecta sobre la superficie de la pieza a tratar (Figura 22). El plasma es producido con un arco voltaico, que está concentrado a través de argón, helio, nitrógeno, hidrógeno o en una mezcla de estos gases. Los gases son disociados e ionizados en este proceso, alcanzando enormes velocidades de salida, y durante su recombinación ceden su energía térmica a las partículas del material de recubrimiento. El desarrollo de la pistola de plasma ha permitido mayores temperaturas para fundir las partículas, posibilitando el uso de revestimientos que emplean materiales cerámicos que poseen mayores puntos de fusión [220,222]. Campos de aplicación son, entre otros: la navegación aérea y espacial (por ejemplo, álabes de turbina o superficies de rodaje), biomateriales (implantes), capas de aislamiento térmico, etc.



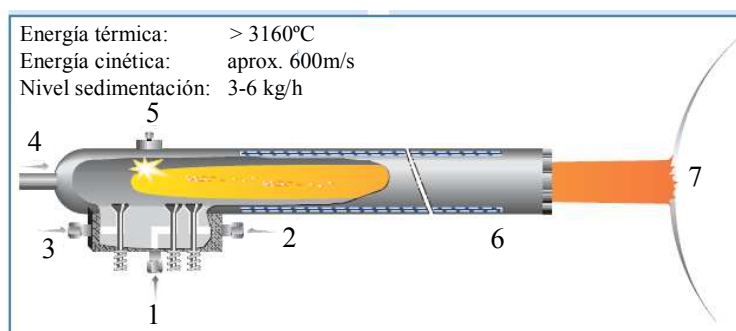
Proyección térmica con plasma

- | | |
|---------------------------------------|---------------------|
| 1. Gas inerte | 5. Cátodo |
| 2. Agua de refrigeración | 6. Ánodo |
| 3. Corriente continua | 7. Pieza de trabajo |
| 4. Material de recubrimiento en polvo | |

Figura 22. Pistola de proyección térmica con plasma.

✓ Proyección térmica por detonación

Es un proceso de aplicación intermitente. Lo que se da en llamar el “cañón de detonación” consiste en un tubo de salida, en cuyo extremo final se encuentra la cámara de combustión (Figura 23). Dentro de esta se hace detonar con una chispa la mezcla aportada de acetileno, oxígeno y material de recubrimiento en polvo. La onda de choque que se produce en el tubo, acelera las partículas del material. Estas son calentadas en el frente de la llama y proyectadas a gran velocidad, en un chorro dirigido sobre la superficie preparada de la pieza. Después de cada detonación tiene lugar un barrido de limpieza de la cámara de combustión y del tubo, usando nitrógeno. El excelente nivel de calidad de las capas de recubrimiento justifica, en muchos casos, el mayor costo de la instalación. Campos de aplicación típicos son: rotores de turbinas de vapor, condensadores de gases o turbinas de expansión, rodillos para máquinas de pulpa de papel, rodillos de calandras, etc.



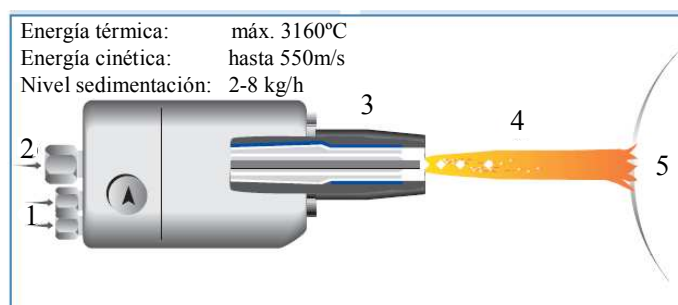
Proyección térmica por detonación

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Acetileno | 5. Dispositivo de ignición |
| 2. Oxígeno | 6. Tubo de salida con refrigeración por agua |
| 3. Nitrógeno | 7. Pieza de trabajo |
| 4. Polvo de recubrimiento | |

Figura 23. Pistola de proyección térmica por detonación.

✓ Proyección térmica por combustión a gran velocidad (HVOF)

Se produce una combustión continua de gas a grandes presiones en el interior de una cámara de combustión, en cuyo centro se aporta el material de recubrimiento en forma de polvo (Figura 24). La alta presión de gas combustible y oxígeno, que se produce dentro de la cámara de combustión y de la tobera de expansión situada detrás, produce la velocidad de salida necesaria en el chorro de gas. De esta forma se aceleran las partículas a grandes velocidades. Esta técnica proporciona hoy en día una velocidad del gas por encima de 2000 m/s y permite incrementar la energía cinética de las partículas generando mayor adherencia y menor porosidad en los recubrimientos [223]. Debido a la aportación a una temperatura específica, el material de recubrimiento no sufre grandes alteraciones metalúrgicas. Con este método se producen capas extremadamente finas y con gran precisión en las tolerancias. Como gases combustibles pueden usarse propano, propileno, etileno e hidrógeno. La desventaja de esta técnica es el elevado costo de los equipos [214]. Campos de aplicación son las superficies de deslizamiento de las planchas a vapor domésticas, rodillos para la industria fotográfica, piezas de maquinaria para las industrias química y petroquímica, como por ejemplo, bombas, válvulas correderas, válvulas de esfera, juntas mecánicas, etc [224].



Proyección térmica HVOF

1. Gas combustible/Oxígeno
2. Polvo + gas
3. Boquilla del soplete con o sin refrigeración por agua
4. Llama de gas combustible/Oxígeno y partículas de material de recubrimiento
5. Pieza de trabajo

Figura 24. Pistola de proyección térmica HVOF.

En este trabajo de investigación, se ha utilizado la técnica de proyección de polvo por combustión, que tiene gran implantación industrial dado que permite obtener buenos recubrimientos con un coste muy inferior al que se obtiene con otras técnicas. El proceso también es conocido como LVOF (*Low Velocity Oxy-Fuel*) para diferenciarlo de los procesos HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*). Permite la deposición de capas de hasta varios milímetros de espesor de diferentes materiales como cerámicos, polímeros y metales. Su principal inconveniente es que suele producir recubrimientos heterogéneos con elevada porosidad, ya que durante la deposición del recubrimiento se queda aire atrapado en el interior del recubrimiento [225]. Además, las capas obtenidas por esta técnica presentan en general baja energía de enlace y adherencia limitada, no obstante se utiliza ampliamente en la industria donde se requiere recubrir grandes secciones con bajos requerimientos de tolerancias.

c) Parámetros en la proyección térmica por combustión

En cuanto al propio proceso de proyección, dos factores son de mayor importancia para el éxito del proceso. Por un lado, la energía cinética de las partículas y, asociado a ello, la velocidad a la que viajan dichas partículas y, por otro lado, la energía térmica proporcionada por el medio usado para la combustión. Los parámetros de los que depende la calidad del recubrimiento son principalmente, la distancia, velocidad de



proyección, número de pasadas y el flujo de oxígeno y acetileno. Asimismo es importante considerar la necesidad o no del empleo de capas de anclaje [226,227].

Tendrán también importancia en la calidad de un recubrimiento las reacciones químicas entre partículas, el tamaño de las mismas (lo que va a influir en la transferencia de calor al sustrato), así como la forma de la pieza, el ángulo de incidencia de las partículas sobre la pieza, etc.

Los principales parámetros de proyección son los siguientes:

✓ Gases de combustión

La elección de cada uno de los gases para los procesos de recubrimiento es importante para conseguir las óptimas características en las capas aplicadas. Los gases que se pueden usar para la proyección térmica por combustión son:

- Acetileno/Oxígeno
- Hidrógeno/Oxígeno
- Propano/Oxígeno
- Gas pulverizador (nitrógeno, argón, oxígeno)

La más usada es la mezcla oxígeno/acetileno. El acetileno, que en la mayoría de los casos se usa para la proyección térmica por combustión, tiene con una regulación neutra de la llama, la potencia y temperatura suficientemente elevadas como para fundir un amplio abanico de materiales de recubrimiento. El ajuste de la llama neutra es particularmente importante si se pretende conseguir capas de recubrimiento con bajos porcentajes de óxido [221].

✓ Tamaño de la partícula de polvo

Un tamaño superior al adecuado originará que las partículas no lleguen a fundirse, con lo cual podrán separarse de la llama o rebotar en el sustrato sin adherirse a él. Por el



contrario, un tamaño inferior al adecuado puede producir la vaporización de dichas partículas.

✓ **Modo de inyección del polvo**

El material que va a originar el revestimiento se transporta por medio de un gas portador, e inyectado en la llama de combustión, estando el inyector de polvo situado en el exterior de la boquilla. La llama oxi-acetilénica calienta el metal de aporte y por medio de un gas propulsor proyecta las partículas sobre la superficie del material a recubrir (sustrato) [217,228,229]. Estas partículas van recubriendo todas las irregularidades y se acumulan sobre el revestimiento en una cuantía que dependerá del tamaño de la superficie y de la velocidad con que la pistola de proyección se mueva sobre dicha superficie.

El flujo de gas propulsor requerido se determina en función del diámetro de la manguera de transporte (apertura de suministro), densidad del polvo, tamaño y forma del polvo y velocidad y densidad del gas portador del polvo.

✓ **Distancia al sustrato**

Cuando la proyección se realiza en contacto con el aire, las partículas de polvo comenzarán a enfriarse y desacelerarse al chocar contra las moléculas de aire una vez que han abandonado la llama de combustión. Por tanto, un factor básico a considerar es la distancia entre la pistola y la superficie a revestir, la cual depende del material a proyectar [230]. Suele oscilar entre los 15 y los 25 cm cuando la proyección se realiza en contacto con el aire.

✓ **Velocidad de las partículas**

Todos los procesos de proyección térmica requieren energía térmica y cinética. La energía térmica es necesaria para fundir y aplicar el material de aporte. La energía cinética, junto con la velocidad de las partículas, influye en la dureza de la capa, en la cohesión del material de recubrimiento y en su adherencia al material base. Además



varía mucho entre los diferentes métodos de proyección térmica y depende del material de recubrimiento y del tamaño de partícula [231].

✓ **Atmósfera de protección**

El tipo de atmósfera en el que se realice la proyección influirá de un modo decisivo en las propiedades que presente la capa depositada. Según como sea la atmósfera existen dos posibles métodos de proyección. En condiciones atmosféricas ambientales, debido a los cortos períodos de estancia de las partículas en la llama las posibilidades de reacción del polvo con el aire son bastante limitadas. No obstante, los polvos de metales reactivos o de aleaciones pueden oxidarse algo en la superficie.

Cuando se exige que las capas depositadas estén libres de óxidos y cumplan con una serie de requisitos en lo referente a pureza, densidad y adherencia, la proyección se debe realizar en una cámara con atmósfera inerte.

✓ **Materiales de proyección**

Para la obtención de recubrimientos proyectados por combustión se emplean materiales que reúnan los siguientes requisitos:

- Debe fundir sin que sufra transformaciones no deseadas (descomposición, sublimación, oxidación, etc.).
- El material de proyección se debe poder fabricar en la forma apropiada para obtener una inyección adecuada (tamaño, magnitud, distribución y forma de las partículas).

Actualmente se proyectan por llama o combustión varios centenares de materiales distintos, pudiendo clasificarse éstos en los siguientes grupos según muestra la Tabla 6.

Según la composición, combinación, características y relaciones de mezclas de los diferentes componentes de material de proyección, se pueden obtener capas con cualidades extraordinarias mediante proyección por combustión, las cuales no se pueden



conseguir con los procedimientos tradicionales de recubrimiento ni con los materiales habituales.

Tabla 6. Materiales utilizados para recubrimientos por proyección.

Metales puros	Mo, Ti, Ni, Ta, Al, Zn
Aleaciones	NiCr, NiCrAlY, FeCrBSi, aceros, bronce
Pseudoaleaciones	Cu–W, bronce–acero, Al–Mo
Cerámicas	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , WC
Cermets	Cr ₃ C ₂ /NiCr, CW/Co, ZrO ₂ /NiAl
Plásticos	Poliésteres, polietilenos
Materiales biocompatibles	hidroxiapatita

✓ **Material base**

Prácticamente se pueden emplear como materiales base todos los metales y aleaciones, siendo los principales: aceros, fundición gris y nodular, aleaciones de Ni y Co, metales ligeros y sus aleaciones (magnesio, aluminio, titanio), cobre y sus aleaciones, materiales cerámicos y ciertos plásticos.

d) Aplicaciones

El proceso de proyección térmica se usa para producir capas de buena calidad y resulta conveniente para preparación de recubrimientos con una buena resistencia al desgaste [232], a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas o bien para reparar piezas que presentan algún grado de deterioro [233–236]. Las aplicaciones de piezas con recubrimientos por proyección térmica son numerosas en industrias tales como la automotriz, aeronáutica, química o electrónica. La Figura 25 muestra algunos ejemplos.



Figura 25. Ejemplos de aplicaciones de proyección térmica.

✓ Industria automovilística

Las tecnologías avanzadas de proyección térmica se están usando ampliamente en la industria automovilística, por ejemplo para recubrir piezas del motor, ya que proporciona recubrimientos resistentes al desgaste en la superficie de los cilindros de los motores de magnesio y aluminio. La superficie obtenida permite reducir significativamente el coeficiente de fricción y reducir el consumo de combustible en un 2–4% [237,238].



Como ejemplo, se encuentra el nuevo sistema de fabricación de bloques de motores para automóviles, puesto en práctica por Volkswagen desde octubre de 2000 para el motor de 4 cilindros del modelo Lupo FSI. El bloque es de una aleación de AlSi que se recubre en el interior de los cilindros por medio de una fina capa de un material compuesto con un alto porcentaje de Mo. Con ello se consigue una disminución de peso en comparación con los motores encamisados. Además la superficie rectificada presenta una textura con pequeños poros que favorece la lubricación, con lo que se consigue un menor coeficiente de fricción. Gracias a las buenas características tribológicas del recubrimiento, se prolonga la vida del motor, y disminuyen los consumos de combustible y aceite con lo que se consigue también una disminución de emisiones contaminantes.

✓ Otras industrias

En medicina se usa para fabricar implantes artificiales de cadera o implantes de dientes [221]. En la industria del deporte se aplica por ejemplo en frenos de discos de bicicleta para altas prestaciones y para obtener recubrimientos óptimos para los palos de golf. Otras aplicaciones son el tratamiento de superficies de planchas, sartenes y ollas, cuchillos de cocina, etc.

e) Comportamiento a la corrosión

Existe una extensa bibliografía que estudia las propiedades mecánicas (resistencia al desgaste) de estos recubrimientos. La determinación de propiedades mecánicas es útil a la hora de comparar las condiciones de proyección y permite seleccionar mejor un recubrimiento para una aplicación concreta [232,233,239]. Sin embargo, en lo relativo al comportamiento a la corrosión de estos recubrimientos la atención es menor a pesar de su importancia [226,240–242].

El mayor inconveniente desde el punto de vista del comportamiento frente a la corrosión es el grado de porosidad que puede presentar el recubrimiento, ya que se produciría una mayor penetración del medio agresivo hacia el material base [218]. Por ello, se suelen utilizar post-tratamientos que mejoren significativamente la morfología



de los recubrimientos y en ocasiones que den lugar a la formación de nuevas fases resistentes al desgaste [243–245].

Shigematsu [246] fue el primero en aplicar recubrimientos de aluminio sobre aleaciones de magnesio. En su método, proyectó polvos de aluminio puro sobre la superficie de la aleación de magnesio AZ91 y posteriormente realizó un tratamiento térmico a 450° C durante 1 hora y en atmósfera inerte. Con este procedimiento obtuvo una capa fina de aluminio pero con resistencia al desgaste dos veces superior al sustrato de magnesio.

Chiu [247] y Zhang [248,249] utilizaron la tecnología de proyección térmica para depositar recubrimientos de aluminio sobre la superficie de la aleación AZ91D seguido de un post-tratamiento térmico, puesto que encontraron que la formación de recubrimientos únicamente proyectados con aluminio era incapaz de proporcionar protección contra la corrosión debido a los poros formados en el recubrimiento. Tras el post-tratamiento, la capa resultante de aluminio mostraba buena resistencia a la corrosión debido a la difusión y cohesión metalúrgica entre la interfase sustrato-recubrimiento durante el tratamiento térmico. Zhongshan [250] estudió este mismo tratamiento para la aleación AZ31 obteniendo los mismos resultados.

Recientemente Pokhmurska [243] modificó superficies de Zn obtenidas por proyección térmica sobre aleaciones de magnesio AZ31, AZ91 y AM20 mediante aplicación láser sobre el recubrimiento. El uso de esta estrategia de proyección térmica mas láser es un prometedor campo de investigación en el afán de conseguir recubrimientos de excelente calidad para su uso industrial. Pingarrón [215] estudió también la mejora que supone el tratamiento de fusión del recubrimiento proyectado como medio para el sellado de los poros y mejora de la adherencia. Observó una menor penetración del medio de ataque hacia el material base, disminuyendo considerablemente la velocidad de corrosión del material.

Estos post-tratamientos se realizan habitualmente en caliente con lo que suelen formarse zonas de difusión entre recubrimiento y sustrato, etc. Otra alternativa es utilizar post-tratamientos en frío. Así por ejemplo, Tsjukikawa [251] estudió la resistencia a la corrosión de aleaciones Mg–Li con recubrimientos de aluminio



efectuados por proyección térmica seguida de laminado en frío, obteniendo resultados con excelente resistencia a la corrosión en niebla salina debido al sellado de los poros del recubrimiento y mejora de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

1.3.3. Modificación superficial con láser

a) Generalidades

El láser es hoy en día una de las técnicas más usadas en una gran variedad de campos tecnológicos y científicos, como la medicina, química, física, diversas ingenierías, incluso en técnicas de precisión como trabajos de arte o restauración de esculturas, descontaminación de residuos nucleares, dispositivos microelectrónicos de limpieza, etc.

Desde los comienzos de los años 70, cuando salieron al mercado los primeros láseres, hasta el día de hoy, se ha registrado un aumento continuo en la aplicación del láser en el campo de la Ciencia de los Materiales. Pero el gran desarrollo del láser como técnica protectora ha ocurrido en los últimos años ocupando un papel significativo en la lucha frente a la corrosión y en la tecnología de superficies en general, [240,241] diversificándose los materiales y los tipos de láser usados.

Las razones de dicha irrupción habría que buscarlas en las características intrínsecas y propiedades del haz láser, que permiten una mejora en la realización de determinados procesos industriales gracias a las siguientes características de la emisión del haz [242]:

- Absorción superficial de la energía luminosa por parte de los materiales metálicos gracias al fenómeno fotoeléctrico.
- Control dimensional exacto de las zonas sobre las que se desea trabajar.
- Control de la potencia del haz, lo que permite la aplicación de determinados tratamientos.
- Equipo capaz de ser automatizado.
- Aporta una gran cantidad de energía calorífica por unidad de superficie durante un corto período de tiempo, lo que reduce considerablemente el tiempo de conducción



calorífica al resto del material y, por tanto, las posibles zonas afectadas térmicamente. Con respecto a los tratamientos convencionales, la disminución de la alteración térmica está entre 5 a 10 veces.

Junto a estas características, podemos resaltar la limpieza ambiental de la zona de trabajo con ausencia de polvos y disolventes [252]. Además el haz láser es capaz de inducir fusión y vaporización de metales dando lugar a cambios en la composición química (dependiendo del ambiente atmosférico), estructura y morfología, conduciendo a un cambio en las propiedades superficiales (dureza, corrosión, resistencia al desgaste, adhesión, etc. [253,254]).

Los tratamientos encaminados a la obtención de recubrimientos superficiales se encuentran todavía en fase de investigación debido a problemas derivados del tratamiento de grandes superficies (control de composiciones, pérdida de elementos, etc). Por esta razón, los recubrimientos superficiales con láser son un foco preferente de estudio. Así pues, la alta potencia del haz láser se puede utilizar como una fuente de calor para fundir, alear o revestir regiones superficiales del sustrato para mejorar las propiedades superficiales [255,256]. Los distintos tratamientos dependerán tanto de la densidad de potencia como del tiempo de interacción del haz con el material [257].

b) Principios de funcionamiento

Los procesos físico-químicos derivados de la interacción de la radiación electromagnética con un medio material dependen, fundamentalmente, de las propiedades ópticas y térmicas del material. Los materiales aislantes y semiconductores poseen, casi en su totalidad, electrones ligados, por tanto radiaciones que no tengan una energía mínima igual al gap del material, no producen excitación electrónica, y estos materiales serán ópticamente transparentes. Los metales con bandas de conducción semillenas tienen muchos niveles de mayor energía accesibles para los electrones y por tanto son opacos.

La intensidad de radiación absorbida en el material, viene dada por la ley de Lambert-Beer:

$$I_{\alpha}(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (10)$$

Siendo I_{α} la intensidad de radiación a una profundidad z en el medio y α el coeficiente de absorción óptica, que viene dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (11)$$

Donde κ es el coeficiente de extinción y λ la longitud de onda que incide perpendicularmente sobre la superficie del material.

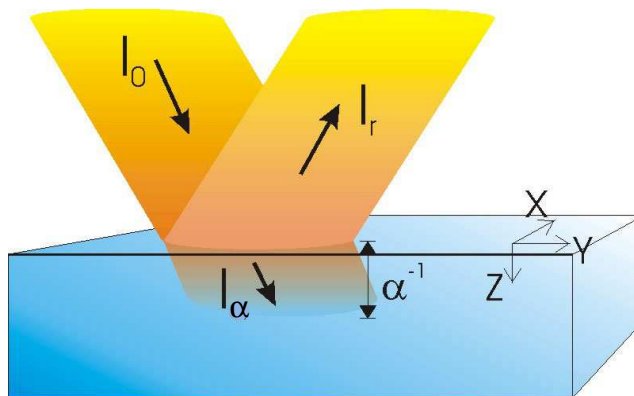


Figura 26. Esquema en el que se muestra el haz de radiación incidente (I_0), el reflejado (I_r) y el transmitido al material (I_{α}) que es absorbido en la longitud de absorción óptica α^{-1} .

La radiación láser absorbida en el material puede producir la excitación de una gran cantidad de electrones que al colisionar con la red atómica, la hacen oscilar, lo que se traduce en un aumento de la temperatura. Este aumento de temperatura puede provocar distintos fenómenos, como por ejemplo, reacciones químicas en la superficie, su fusión parcial, vaporización y el cambio de estructura cristalina.

En el caso de que, bajo la acción de la radiación láser, se alcance la temperatura de fusión del material en la superficie, se formará una capa líquida superficial cuyo espesor y geometría dependerán, además de las propiedades ópticas y térmicas del material, de

la potencia, tiempo de irradiación, distribución espacial y velocidad de barrido del haz láser sobre la superficie [258–260].

En el proceso de fusión con láser, debido a la distribución espacial del haz y a la conducción del calor en el medio, se producen importantes gradientes de temperatura que generan el desplazamiento del material fundido [261]. Estos movimientos se deben a los cambios de densidad del material con la temperatura (convección) y a la dependencia de la tensión superficial (γ) del líquido con la temperatura (termocapilaridad), siendo este efecto determinante para el sentido del flujo convectivo: si la tensión superficial disminuye con la temperatura ($d\gamma/dT < 0$), el fluido evolucionará desde las zonas de mayor temperatura a las de menor temperatura y viceversa [262,263]. En el primer caso, al irradiar con un haz láser cuyo máximo de intensidad se encuentre en su centro geométrico o, incluso, cuya distribución espacial sea uniforme, el material líquido se desplazará desde el centro de la zona fundida hacia la periferia (Figura 27). La convección, unida al efecto termocapilar producido por los gradientes de temperatura superficiales, produce la deformación de la superficie [264].

Una vez finalizada la irradiación, la energía térmica se disipa prácticamente en su totalidad por conducción en el interior del material de modo que, al descender la temperatura a valores menores que la de fusión (o la correspondiente en el caso de subenfriamiento), comienza la solidificación del material. La velocidad de solidificación determina en gran medida la microestructura y la composición del material [265].

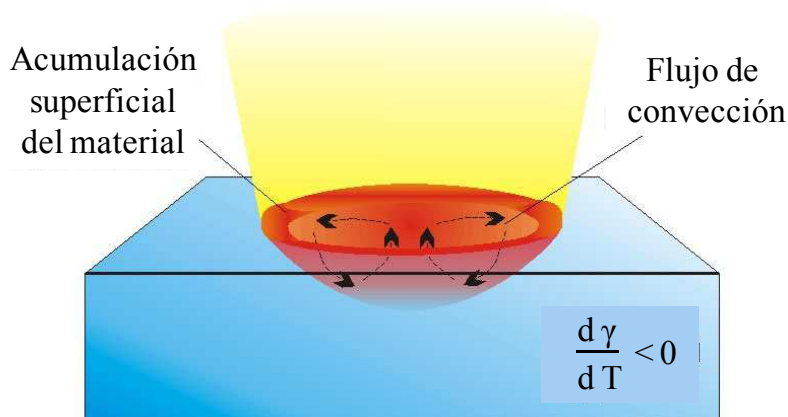


Figura. 27. Fusión con láser en el caso $d\gamma/dT < 0$



c) Tipos de láser

Los principales tipos de láseres que existen se pueden clasificar en continuos o pulsados, de baja potencia o de alta potencia, según el color de la luz que emiten, o según el material del que están hechos. La clasificación más común es según el estado del material que se usa como medio amplificador, que es la siguiente:

✓ Láser de gas

Estos son los láseres más comunes y útiles, el medio puede ser un gas puro, una mezcla de gases o incluso un vapor metálico, y suele estar contenido en un tubo cilíndrico de vidrio o cuarzo. En el exterior de los extremos del tubo se sitúan dos espejos para formar la cavidad del láser. Los láseres de gas se bombardean por luz ultravioleta, haces de electrones, corrientes eléctricas o reacciones químicas. La Tabla 7 muestra algunos de estos láseres, con sus principales características.

El láser de He–Ne resalta por su elevada estabilidad de frecuencia, pureza de color y mínima dispersión del haz. Se usa frecuentemente en restauración. Los láseres de CO₂ son muy eficientes, y cuando son de onda continua son los más potentes. Los láseres continuos de gas son la fuente luminosa que se emplea para leer el código de barras que se encuentra en los productos de consumo.

Tabla 7. Ejemplos de láseres de gas con sus principales características.

Sistema	Elemento	Región espectral o color	Operación	Potencia
He–Ne	He	Rojo, 632,8 nm, verde, IR	Continua	10 mW
He–Cd	Cd	Violeta, UV	Continua	10 mW
He–Se	Se	Verde	Continua	10 mW
Ar ⁺	Ar	Verde, Azul	Continua o pulsada	10 W
Kr ⁺	Kr	Rojo	Continua o pulsada	10 W
CO ₂ –N ₂ –He	CO ₂	IR, 10,6 μm	Continua o pulsada	≥100 W



El láser utilizado en este trabajo es un láser excímero KrF. Se desarrolló comercialmente hace 30 años y son láseres gaseosos pulsados que emiten en el ultravioleta con longitud de onda de 248 nm. Su operación está basada en la formación y descomposición radiativa de un dímero excitado de gas noble–halógeno, que puede estar formado por un haz de electrones o por una descarga sobre una mezcla de gases a alta presión. Esta tecnología ha sido desarrollada como método de excitación en láseres pulsados de CO₂ y N₂ [266]. La alta energía y los pulsos cortos del láser excímero, junto con la baja reflectividad de los metales en el rango ultravioleta permiten la modificación de finas capas superficiales sin conducción calorífica a las zonas subyacentes.

✓ Láseres sólidos

Son aquellos en los que el medio activo es sólido. Esto incluye a los semiconductores, llamados también de estado sólido. La Tabla 8 muestra algunos de los principales láseres sólidos.

El láser de rubí fue el primero en inventarse. El láser de Nd–YAG tiene como elemento activo el Nd contenido en una barra de YAG y, al igual que el láser de rubí, se excita con una lámpara de xenón pulsada. El láser semiconductor, a diferencia de los otros sólidos, se excita con una corriente eléctrica. Éste es el láser que se usa en los reproductores de sonido a base de discos digitales compactos, y en los lectores de discos ópticos para ordenador.

Tabla 8. Ejemplos de láseres sólidos con sus principales características.

Sistema	Elemento	Región espectral o color	Operación	Potencia
Rubí	Cr	Rojo, 694,3 nm	Pulsada	–
Nd–YAG	Nd	IR, 1,06 μ m	Continua o pulsada	1 W
Nd–vidrio	Nd	IR	Pulsada	–
Ga–As	GaAs	IR, 0,84 μ m	Continua o pulsada	1 W
Semiconductor	Si	IR, 0,6–0,9 μ m	Continua o pulsada	0,5 W



✓ Láseres líquidos

Los medios más comunes en estos láseres son tintes inorgánicos contenidos en recipientes de vidrio. La gran ventaja de estos láseres es que se pueden sintonizar a cualquier color deseado, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, según el colorante que se use. En cambio, tienen la gran desventaja de que su excitación tiene que hacerse con el haz coherente de otro láser, como el de argón.

d) Parámetros del láser

El parámetro que juega el papel principal en los procesos de modificación superficial es la longitud de onda. Globalmente la interacción en el rango del UV conduce a una absorción eficiente sobre un espesor reducido, mientras que el proceso está limitado y afecta a una mayor profundidad en el IR.

La luz láser puede emitirse de varias formas, dependiendo del tipo de láser, se puede emitir un rayo de onda "continua" o un rayo "pulsado". Un rayo de ondas continuas consiste en la estabilización de la energía emitida continuamente. Es decir, mientras el láser esté activado, la salida del haz será constante. Los láseres que emiten de forma pulsada logran un conjunto de pulsaciones repetidas en serie, ya que la energía es emitida en cortos estallidos; entre las pulsaciones no hay energía transmitida. La zona de fusión está gobernada por el tiempo del pulso [267].

La densidad de energía es variable, y es un factor muy importante en la determinación del efecto que un láser tiene sobre el material irradiado. Se calcula como la potencia, expresada en vatios (W), dividida por el tamaño del punto luminoso en centímetros cuadrados (cm²). El tamaño del punto luminoso, o punto focal, representa el área de energía del láser que se aplica al material que sirve de blanco [268].

Densidad de energía = Potencia (W) / tamaño del punto luminoso (cm²)

Otro parámetro a tener en cuenta es la velocidad de barrido del haz láser. Es crucial encontrar la densidad de energía adecuada y la velocidad de barrido para obtener una



buena microestructura y una buena unión interfacial. Si se usa alta energía y velocidad de pasada lenta, se produce evaporación, formación de cráteres y porosidad, y por el contrario si se usa una fuente de energía baja o velocidades rápidas, causa fusión inadecuada y fallos en la unión interfacial [269]. Por tanto, una correcta elección de los parámetros láser es determinante para tener una microestructura homogénea y libre de defectos con una profundidad de fusión deseada [270,271].

e) Comportamiento a la corrosión

Hasta hoy, la mayoría de las investigaciones en fusión de superficies con láser para el magnesio y sus aleaciones han empleado láseres de onda continua de alta potencia de CO₂ y Nd-YAG [272–274]. Estos láseres se han utilizado para mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones metálicas como resultado de la homogenización y refinamiento de la microestructura en las regiones cercanas a la superficie debido a la disolución y redistribución de los precipitados o inclusiones, y a transformaciones de fase. Demuestran por tanto, ser una manera fiable de mejorar las propiedades superficiales de las aleaciones de Mg [275].

Por el contrario, los estudios realizados usando láseres excímeros pulsados (láseres gaseosos) son relativamente limitados [276–278]. Ya que, aún se necesita mejorar el proceso para entender la importante relación entre las características microestructurales de la línea de fusión laser y su susceptibilidad a la corrosión. Por ejemplo, variando el número de pulsos que se reciben en el mismo área, la línea fundida por un láser excímero debe mostrar transformaciones diferentes y por ello nuevas características microestructurales.

Recientemente la atención se ha centrado de forma particular en el laser excímero con radiación ultravioleta y duración de los pulsos en el rango de nanosegundos. Tal proceso, con velocidades de enfriamiento extremas, por encima de 10^{10} Ks^{-1} favorece la formación de microestructuras amorfas que solidifican rápidamente y están libres de segregaciones y precipitados interfaciales. Como consecuencia se mejora la corrosión localizada de las aleaciones metálicas [279,280].



Por lo general, los resultados obtenidos con tratamientos láser sobre aleaciones de magnesio muestran resultados prometedores en comparación con otros procesos convencionales [281–287]. Además también presentan la ventaja de poder incorporar cerámicos, como SiC y TiC, y mejorar la resistencia al desgaste del sustrato [288,289], o incorporar elementos como Zr, capaces de mejorar el comportamiento a la corrosión por picadura del sustrato en agua de mar. Sin embargo, el caso más común es mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio sin modificar la composición química en su superficie. Así por ejemplo, Kattamis [290] observó una mejora de la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio JK60 debido a una reducción del tamaño de grano y aparición de precipitados en límite de grano. De forma similar, Koutsomichalis [291] y Kalimullin [292] observaron una mejora en la resistencia a la corrosión de las aleaciones AZ31 y MA21 en medio clorurado debido al refinamiento de la estructura tras la rápida solidificación que tiene lugar después de la fusión superficial con láser. Chang [293,294] observó un efecto similar de solidificación rápida en la mejora de la resistencia a la corrosión en aleaciones Mg–Al y Mg–Zn–Al conteniendo Si, Y y lantánidos.

La posibilidad de mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste de las aleaciones de magnesio mediante incorporación de elementos de aleación durante el tratamiento láser está limitado por el coste y dificultad del proceso y, sobre todo, debido a fenómenos de segregación y formación de fases intermetálicas frágiles que suelen favorecer fenómenos de corrosión acelerada en su intercara con el sustrato. Aunque en ocasiones es posible conseguir una mejora significativa en las propiedades superficiales. Así por ejemplo, Galun [295] estudió el efecto del tratamiento superficial con láser sobre magnesio comercial aleándolo por esta técnica con Al, Ni, Si, Cu, Al + Si, Al + Cu y Al + Ni y encontró una mejora significativa en la resistencia al desgaste.

En el caso de la fusión con láser sin incorporación de aleantes no se introduce ninguna diferencia de composición entre la zona irradiada y el sustrato. Por eso, la fusión superficial con láser es una alternativa a otras técnicas de ingeniería que implican recubrimientos superficiales [296,297].



1. OBJETIVOS



Las aleaciones de magnesio aún no pueden sustituir a otras aleaciones metálicas y materiales plásticos debido a su mayor coste respecto a estos materiales tradicionales. Pero dada su excelente relación resistencia/peso y el avance en sus características, tanto de comportamiento como de fabricación, su valor añadido hará que se usen de forma mucho más frecuente en los próximos años, siempre y cuando se consiga mejorar su resistencia al ataque químico ambiental.

El principal objetivo del presente trabajo ha consistido en mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica y en medios marinos simulados de aleaciones magnesio con distintos contenidos en aluminio (AZ31, AZ80 y AZ91D), mediante la aplicación de recubrimientos estables que actúen como barrera frente a la corrosión. La formación de recubrimientos basados en Al, metal ligero que no aumenta significativamente el peso de las piezas que se aplicarán a la industria automotriz, forma capas estables de Al_2O_3 en ambientes que contienen oxígeno y además no afecta a la reciclabilidad del Mg, propiedad hoy en día muy valorada [298]. Para ello se depositaron capas de Al y de Al-11Si sobre la superficie de estas aleaciones mediante proyección térmica y posterior consolidación mediante aplicación de presión en frío. También se realizaron tratamientos de protección superficial mediante fusión con láser excímero.

De acuerdo con lo expuesto se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar los materiales de partida. Estudio con técnicas de caracterización microestructural como microscopía electrónica de barrido y transmisión, difracción de rayos X, mapas de potencial y medidas de dureza superficial.
- ✓ Modificar superficialmente los materiales de partida mediante recubrimientos protectores efectuados por proyección térmica y posterior consolidación con presión en frío.
- ✓ Realizar tratamientos protectores por fusión superficial con técnica láser.
- ✓ Evaluar la resistencia a la corrosión mediante la realización de ensayos gravimétricos en medio marino simulado, atmósfera de niebla salina y atmósfera húmeda. Estudio del efecto del contenido en aluminio y la microestructura de la aleación de magnesio en la resistencia a la corrosión y así como de los efectos de distintos ambientes agresivos en las aleaciones de magnesio con y sin tratamiento por proyección térmica o fusión láser.



- ✓ Completar el estudio de la resistencia a la corrosión en medios clorurados mediante la realización de medidas electroquímicas de corriente continua y alterna, que permitan evaluar de forma más rápida y eficaz que los ensayos gravimétricos el mecanismo de corrosión que experimentan los materiales objeto de estudio.
- ✓ Caracterizar las superficies de los materiales antes y después de la exposición al medio agresivo mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.



3 PARTE EXPERIMENTAL



3.1. MATERIALES DE PARTIDA

3.1.1. Composición

Los materiales empleados en este trabajo fueron fabricados por la empresa *Magnesium Elektron* (Manchester, Reino Unido) mediante la técnica de laminación en caliente para el Mg y la aleación AZ31 y por moldeo para las aleaciones AZ80 y AZ91D.

Los tres tipos de materiales de los que se dispone, presentan una matriz de Mg con distintos porcentajes en masa de aluminio. Como material de referencia se utilizó magnesio metálico comercialmente puro. La composición química de los cuatro materiales estudiados se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición química (% en masa) de los materiales estudiados.

Material	Elementos (% en masa)									
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Ca	Zr	Otros
Mg(99%)	0,006	0,014	0,03	0,019	0,001	0,004	<0,001			
AZ31	3,1	0,73	0,25	0,02	<0,001	0,005	<0,001	<0,01	<0,001	<0,30
AZ80	8,2	0,46	0,13	0,01	<0,001	0,004				<0,30
AZ91D	8,8	0,68	0,30	0,01	<0,001	0,004	<0,008			<0,30

Las aleaciones AZ tienen mejores propiedades mecánicas y mejor resistencia a la corrosión que la mayoría de aleaciones de magnesio debido a la presencia de aluminio, siendo la AZ91D la más utilizada y la AZ31 la más común de los productos fabricados por forja.

3.1.2. Preparación superficial de las muestras

A partir del material suministrado se cortaron muestras de dimensiones 30 x 25 x 3 mm para el Mg y la aleación AZ31 y de 30 mm de diámetro y 4 mm de espesor para las aleaciones AZ80 y AZ91D. Todas las muestras fueron desbastadas con papel Buehler SiC hasta grado P1200 utilizando agua como lubricante y limpiadas en un baño de ultrasonidos (5 minutos en



alcohol isopropílico), siguiendo las especificaciones establecidas por la norma ASTM G1–81 [299].

Para la caracterización microestructural, se prepararon muestras pulidas con pasta de diamante de 0,1 μm y se revelaron los constituyentes de cada material mediante ataque con Nital al 5% durante 5 segundos para el Mg y las aleaciones AZ80 y AZ91D, y con ácido pícrico (4 g ácido pícrico, 10 mL de ácido acético, 10 mL de agua y 80 mL de etanol) durante 15 segundos para la aleación AZ31.

3.2. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO

3.2.1. Proyección térmica

En general, los recubrimientos efectuados por proyección térmica tienen espesor uniforme y no presentan transformaciones de fase respecto del polvo original, lo que es ventajoso para tener cierto control sobre propiedades deseables como la resistencia a la corrosión.

Para la realización de los recubrimientos se utilizó una pistola de proyección térmica CASTOLIN DS 8000 (Figura 28) y polvo de aluminio con una pureza del 99,8% y tamaño medio de partícula de 125 μm (CASTOLIN). A su vez se realizaron también recubrimientos con polvo de Al–11Si (SULZER METCO 52C–NS) con un tamaño medio de partícula de 75 μm . Para realizar la proyección se establecieron como condiciones óptimas las indicadas en la Tabla 10.

Tabla 10. Variables óptimas fijadas para la proyección.

Llama oxi–acetilénica	neutra
Presión O₂ (bar)	4
Presión acetileno (bar)	0,7
Velocidad desplazamiento (cm/s)	2,5
Apertura suministro	4
Distancia proyección (cm)	15
Polvo proyección	Al (125 μm)/ Al–11Si (75 μm)

Entendiendo por velocidad de desplazamiento, la velocidad lineal de desplazamiento transversal de la pistola sobre la muestra; la apertura de suministro, la apertura de la boquilla por donde el material proyectado y la distancia de proyección es la distancia entre la boquilla de la pistola y la superficie del sustrato.

Antes de proyectar los polvos de Al y Al-11Si resulta necesario un proceso de preparación de la muestra para conseguir una buena adherencia. Interesa que la superficie de la muestra a proyectar quede rugosa para contribuir a anclar las partículas proyectadas. Para ello se procedió al granallado de las muestras con partículas de corindón con un diámetro de 1 mm y posterior limpieza de la superficie por soplado con aire comprimido para eliminar restos de partículas.



Figura 28. Pistola de proyección (CASTOLIN DS 8000).

Esta técnica permite la deposición de capas de hasta varios milímetros de espesor. Las capas de recubrimiento obtenidas son menores a 1 mm. En el caso del Mg y sus aleaciones no interesa recubrir con varias capas, para evitar un aumento significativo de peso.

3.2.2. Compactación en frío

Una desventaja de la proyección térmica por combustión es que los recubrimientos suelen presentar elevada porosidad y por tanto requieren un posterior sellado. Para sellar los



recubrimientos, se utilizó una prensa hidráulica, MECAMAQ S.L. modelo MC30 de hasta 60 MPa, aplicando una presión de 32 MPa durante 180 segundos a temperatura ambiente.

3.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON LÁSER

La fusión de la superficie de las aleaciones de magnesio se llevó a cabo con un láser excímero pulsado KrF modelo LUMONICS EPS300 con longitud de onda de 248 nm y potencia de 80W. La optimización del tratamiento láser se ha realizado ajustando las condiciones de energía neta aportada que es función del grado de solape, de la potencia y densidad de potencia aportada y de la velocidad de desplazamiento de la fuente láser. Las variables fijadas para el tratamiento se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Variables óptimas fijadas en el tratamiento láser.

Energía láser (J/cm^2)	6,0
Tamaño del punto luminoso (mm)	3,5 x 1,8 (rectangular)
Nº pulsos por área	25
Duración del pulso (ns)	13
Radio de solape	20%

Previo al tratamiento láser, las muestras se desbastaron con papel de SiC hasta grado P1200, se lavaron con etanol y se secaron con aire caliente.

3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.4.1. Medio marino simulado

a) Ensayos gravimétricos

Los ensayos se realizaron en un baño termostático a 25 ± 1 °C bajo la norma ASTM G31–72, introduciendo las muestras en una disolución 3,5% NaCl y pH 5,6 que simula el medio marino [300] aunque la composición del agua de mar es bastante más compleja, ya que



intervienen prácticamente todos los elementos de la corteza terrestre, innumerables sustancias orgánicas, etc.

Previo a los ensayos, se midió el área inicial de las muestras mediante un calibre digital modelo *Sylvac S225* ($\pm 0,01$ mm) y se pesaron las muestras con una balanza analítica Sartorius BP 211D ($\pm 0,00001$ g). Finalizado el ensayo y para cada tiempo de inmersión (1 hora, 1, 2, 3, 6, 7 y 10 días), las muestras se lavaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire caliente, para posteriormente pesarlas de nuevo con objeto de calcular la variación de masa por unidad de superficie. Las velocidades de corrosión se calcularon mediante la expresión $(M_f - M_i) / A$, donde M_f es la masa final, M_i la masa inicial y A el área expuesta del material.

b) Ensayos electroquímicos de corriente continua

Los recubrimientos obtenidos se evaluaron mediante ensayos electroquímicos de corriente continua de polarización cíclica, de acuerdo con lo especificado en las normas ASTM G3–89(2004) y ASTM G61–86(2003) [301,302].

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, es decir su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Esto abre enormes posibilidades de estudio y control de los procesos de corrosión a través de la medida de variables eléctricas.

A diferencia de los ensayos gravimétricos que exigen largos periodos de tiempo y proporcionan sólo una velocidad media de ataque, relativa a un cierto espacio de tiempo, los ensayos electroquímicos permiten conocer la velocidad instantánea de corrosión en poco tiempo, incluso con materiales altamente resistentes a la corrosión. Además la extremada sensibilidad de estos métodos permite reproducir las condiciones reales de servicio sin falsear el mecanismo del proceso de corrosión bajo estudio. Sin embargo, no miden la corrosión misma, sino que la estiman a través de sus manifestaciones, lo que exige la confirmación de su validez mediante ensayos gravimétricos.

Para estos ensayos se utilizó una celda electroquímica (Fig. 29) con montaje de tres electrodos que consta de:

- Electrodo de referencia Ag/AgCl (SSE) en KCl 3M, con un potencial fijo respecto al electrodo de referencia de hidrógeno de +0,197 V.
- Contraelectrodo de grafito.
- Electrodo de trabajo: material objeto de estudio.
- Solución salina: NaCl 3,5% en masa.

Para realizar este tipo de ensayos se utilizó un potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT 30, que permite la transmisión de datos a un ordenador. Estos datos son analizados por un programa informático (GPES), obteniéndose gráficamente el potencial frente a las variaciones de densidad de corriente.

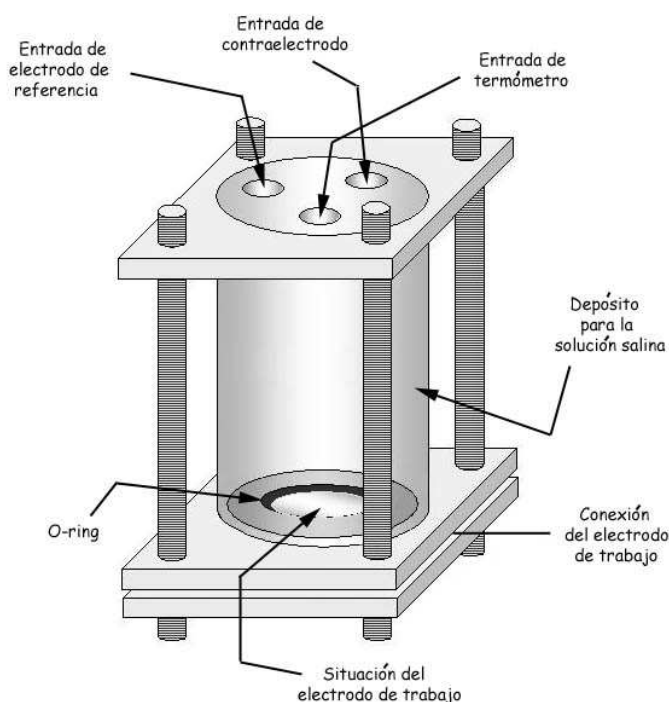


Figura 29. Esquema de la celda electroquímica.

Las curvas de polarización se obtuvieron previa estabilización del potencial a circuito abierto (OCP) durante 30 min, mediante un barrido a 0,8 mV/s desde -100 mV con respecto al OCP



hasta alcanzar una densidad de corriente límite de $0,015 \text{ A/cm}^2$ donde el sistema retorna de nuevo hasta -100 mV con respecto al OCP.

A partir de estos ensayos electroquímicos se obtuvieron los valores de resistencia de polarización (R_p) y velocidad de corrosión (V_{corr}), calculada por el método de intersección, el cual se basa en la extrapolación de las zonas lineales o de Tafel de las curvas de polarización hasta el potencial de corrosión. La ecuación que relaciona estos dos parámetros es la siguiente:

$$V_{\text{corr}} = K \cdot B \cdot P_{\text{eq}} / \rho \cdot R_p$$

V_{corr} ; velocidad de corrosión en mm/año

K = $3272 \text{ mm/A} \cdot \text{cm} \cdot \text{año}$

B ; constante de Stern–Geary en V/dec $B = \beta_a \cdot \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c)$

siendo β_a y β_c las pendientes anódicas y catódicas respectivamente, determinadas a partir de las curvas de Tafel.

P_{eq} ; peso equivalente en g

ρ ; densidad en g/cm^3

R_p ; resistencia de polarización en $\Omega \cdot \text{cm}^2$

En la ecuación anterior se puede ver que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia de polarización, por tanto, cuanto mayor sea la R_p menor debe ser la V_{corr} y mejor será el comportamiento del material frente a la corrosión. A partir del trazado de las curvas de polarización cíclica, se determinaron el potencial de corrosión (E_{corr}), repasivación (E_{rp}) y picadura (E_{pic}).

Con objeto de determinar la influencia del tiempo de inmersión se realizaron curvas de polarización cíclica a diferentes tiempos (1 h, 1, 3 y 7 días).

Los resultados obtenidos para los materiales originales se compararon con los obtenidos tras la modificación superficial por proyección térmica y fusión con láser con objeto de poder evaluar el nivel de protección alcanzado con dichos tratamientos.



c) Ensayos electroquímicos de corriente alterna

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se conocen desde hace tiempo, aunque recientemente se les está dedicando mucha atención debido a que se han aplicado con éxito al estudio de mecanismos y cinéticas de corrosión de los sistemas metal/electrolito. Se trata de una técnica particularmente útil ya que apenas perturba al sistema bajo estudio y no interfiere en los fenómenos de transporte de materia.

El desarrollo de esta técnica proporciona un conocimiento del proceso electroquímico a través de la respuesta del sistema cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable. En estas condiciones, esta técnica detecta la mayor parte de los procesos de relajación que suceden en la intercara metal/electrolito, así como el conocimiento de la cinética del proceso con un error aceptable, que viene determinado por la amplitud de la señal aplicada. Cuanto menor sea esta amplitud más real será la información obtenida, ya que el material se encontrará más próximo al equilibrio.

Existen varios modelos de circuitos equivalentes que reproducen bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos y que permiten obtener varios parámetros de interés para evaluar el comportamiento a la corrosión. En muchos casos se obtiene un diagrama de Nyquist como el que muestra la Figura 30. Este diagrama representa la parte real de la impedancia del electrodo o superficie del material, es decir, componente resistivo, frente al componente imaginario o reactancia capacitiva.

El primer arco, producido a altas y medias frecuencias se atribuye a un control por activación, mientras que el segundo, producido a bajas frecuencias, indica la existencia de procesos de difusión. A frecuencias elevadas, del orden de 10 kHz o mayores, el condensador correspondiente a la intercara metal/electrolito conduce tan fácilmente que sólo permanece el efecto de la resistencia del electrolito y de las capas superficiales, R_e , valor que corresponde a la intersección izquierda del semicírculo con el eje de abscisas.

Cuando disminuye la frecuencia, el condensador conduce cada vez menos, pues la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a la frecuencia, ω , hasta que a bajas frecuencias o en corriente continua (frecuencia cero) el condensador deja de conducir y la impedancia se

iguala a la suma $R_e + R_t$, donde R_t es la resistencia de transferencia de carga, marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje real. Puesto que R_t coincide con la resistencia de polarización lineal ($R_t = R_p$) cuando el sistema se encuentra bajo control de activación es posible obtener la intensidad del proceso de corrosión, i_{corr} , con la fórmula de Stern–Geary ($i_{corr} = B/R_t$) donde B es una constante que depende del material.

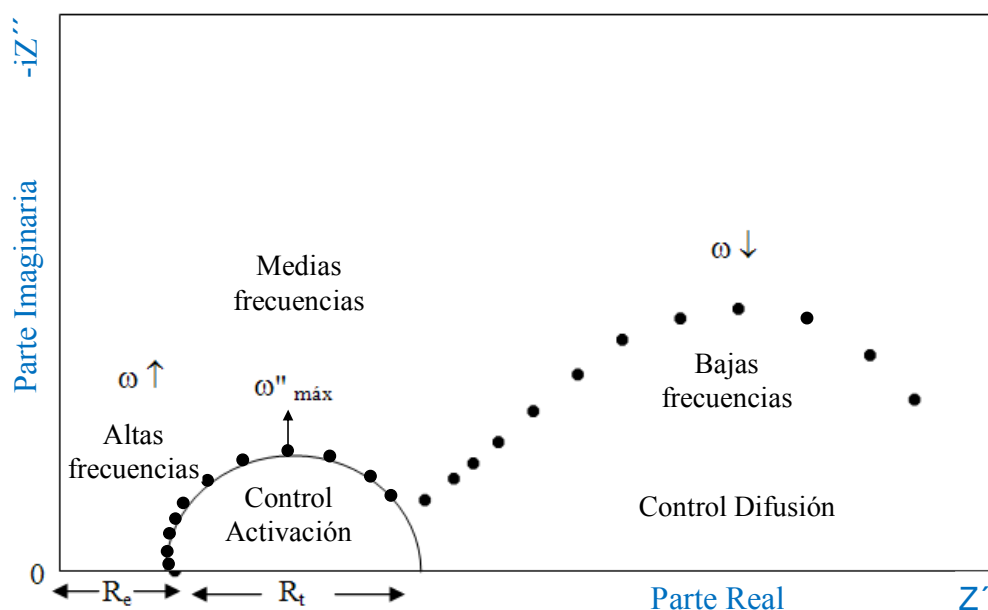


Figura 30. Representación esquemática del Diagrama de Nyquist.

En el segundo arco, la impedancia está relacionada con un mecanismo difusional, donde $Z' = R_t + W$, siendo W la impedancia de Warburg, variable que depende de la frecuencia y que en el caso de capas de difusión finitas, permite determinar el espesor de la capa de difusión y los coeficientes de difusión de las especies que intervienen en el proceso, aunque su estudio es más complejo.

Por tanto, al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: de adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como sucede con corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo para desarrollarse antes de la inversión de polaridad de la señal de corriente alterna.



De este modo, la obtención del diagrama de impedancias constituye un estudio analítico de los diversos procesos que intervienen en el fenómeno de corrosión, a diferencia de las medidas de corriente continua, donde estos procesos se manifiestan simultáneamente.

La celda electroquímica y potenciostato empleados son los mismos que los utilizados para los ensayos de corriente continua (Figura 29), aunque en esta ocasión los datos fueron registrados y evaluados con el programa FRA (Frequency Response Analysis), que permite obtener gráficamente los diagramas de Nyquist y Bode del proceso electroquímico. El área de las muestras expuesta al medio agresivo para los ensayos de impedancia electroquímica fue de $0,28 \text{ cm}^2$ y las condiciones de ensayo fueron las siguientes:

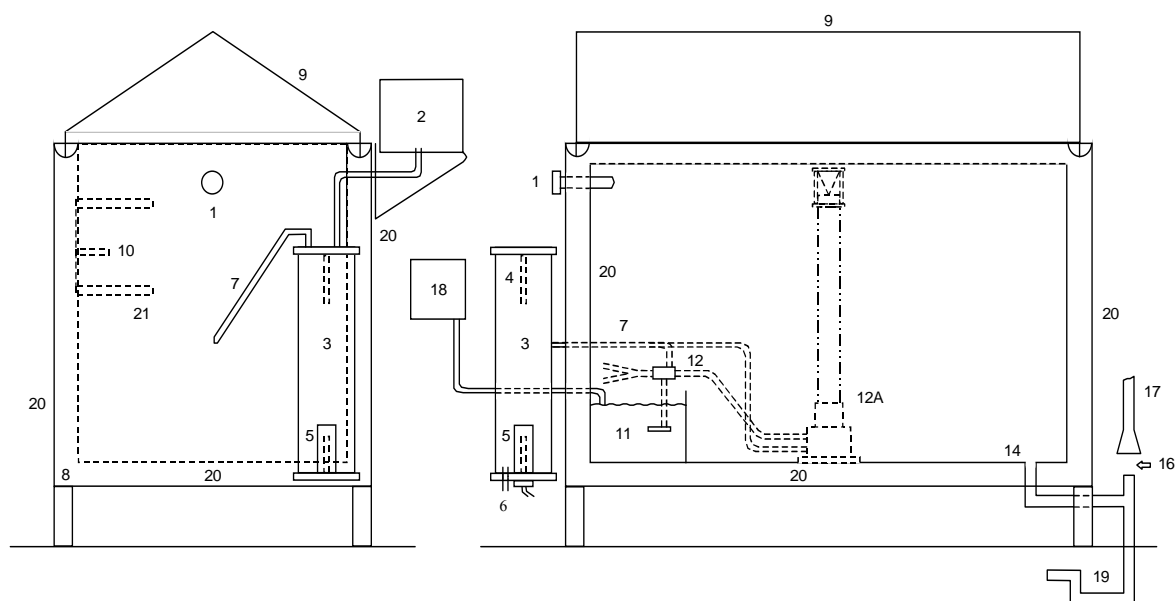
- Rango de frecuencias: 100 kHz–1 mHz
- Amplitud de potencial: 10 mV respecto al OCP
- Puntos/década: 5
- Tiempo de ensayo: 1 hora, 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días.

3.4.2. Atmósfera de niebla salina

Se estudió la resistencia a la corrosión en medios fuertemente clorurados en una cámara de ensayos de niebla salina. Este tipo de ensayo permite establecer el comportamiento de los materiales metálicos con y sin recubrimientos protectores frente a ambientes marinos de forma acelerada. Los ensayos se realizaron siguiendo las especificaciones de la norma ASTM B117 [303].

✓ Cámara de niebla salina

Consiste en una cámara donde se sitúan las muestras y se pulveriza la solución salina. Está unida a un depósito con la solución salina y se dispone de un suministro de aire comprimido con una o más boquillas de atomización, soportes para las muestras, sistema de calentamiento de la cámara y los correspondientes mandos de control (Figura 31).



1. Termómetro y termostato
2. Mecanismo automático de control del nivel de agua
3. Torre de humidificación
4. Regulador automático de temperatura
5. Calentador de inmersión
6. Entrada de aire, múltiples aperturas
7. Tubo del aire para la pulverización
8. Zona de calentamiento en la base
9. Tapa con bisagras
10. Soportes para las varillas que sustentan las muestras
11. Depósito interno
12. Boquilla de pulverización sobre el depósito
- 12A. Boquilla de pulverización alojada en la torre de dispersión
13. Cierre hermético del agua
14. Combinación de sumidero y escape
16. Separación entre la tubería de desagüe y la combinación de sumidero y escape para evitar succiones indeseables o pérdidas de presión
17. Tubería de desagüe
18. Mecanismo automático para controlar el nivel del depósito
19. Trampilla de desagüe
20. Aire o camisa de agua
21. Mesa o estante de ensayo

Figura 31. Cámara de niebla salina.

✓ Condiciones de ensayo

Las muestras se suspendieron en el interior de la cámara de forma paralela a la dirección principal del flujo de niebla salina, ya que de este modo la superficie expuesta al medio agresivo es máxima. La solución salina empleada fue NaCl 5% en masa, la temperatura se



mantuvo a 35 ± 1 °C, el pH entre 6,5 y 7,2 hasta un tiempo máximo de 21 días y la presión del aire comprimido suministrado a la boquilla de atomización entre 69 y 172 kN/m².

✓ *Limpieza y pesada de las muestras ensayadas*

Las muestras se limpiaron y pesaron a diferentes tiempos de ensayo (2, 4, 7, 14, 21 días) con objeto de obtener leyes cinéticas que permitan conocer la variación en masa en función del tiempo de ensayo. Las muestras se lavaron con abundante agua a una temperatura no superior a 38 °C con el fin de eliminar de la superficie los depósitos salinos, siendo secadas inmediatamente bajo un chorro de aire seco. Una vez terminado el ensayo las muestras se guardaron en un desecador antes de proceder a la caracterización de los productos de corrosión mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.4.3. Atmósferas húmedas

Las cámaras climáticas permiten establecer condiciones ambientales variables de humedad relativa (HR) y temperatura, por lo que se pueden realizar ensayos en diferentes condiciones de HR y temperatura que nos permiten evaluar la resistencia a la corrosión en función de un clima atmosférico simulado. Las condiciones establecidas para el estudio de los materiales de partida fueron:

- 80% H.R., 25 ± 1 °C
- 80% H.R., 50 ± 1 °C
- 90% H.R., 25 ± 1 °C
- 90% H.R., 50 ± 1 °C
- 98% H.R., 25 ± 1 °C
- 98% H.R., 50 ± 1 °C

Para los materiales a los que se les realizó un tratamiento superficial, las condiciones de ensayo fueron únicamente las más agresivas, 98% H.R., 50 ± 1 °C.



Para la realización de estos ensayos en cámara climática se procedió igual que para el ensayo en cámara de niebla salina. Las muestras se suspendieron en el interior de la cámara climática modelo CCK 300 (Dycometal) y se limpiaron y pesaron a diferentes tiempos (2, 4, 7, 14, 21 y 28 días) con objeto de obtener leyes cinéticas que permitan conocer la variación en masa en función del tiempo de ensayo. Las muestras una vez ensayadas se lavaron con agua y se secaron con chorro de aire.

3.5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Para el estudio de la microestructura de los materiales y la caracterización de los productos de corrosión se han utilizado tanto técnicas microscópicas como difractométricas. El equipamiento utilizado se describe a continuación:

3.5.1. Microscopio óptico

Para la caracterización por microscopía óptica se utilizó un microscopio óptico REICHERT MEF4 A/M con cámara fotográfica digital incorporada CANON modelo IXUS 8515 de 10 megapíxeles.

3.5.2. Microscopio electrónico de transmisión (MET)

Se utilizó un microscopio JEOL 2000–FX equipado con un hardware Oxford Link para microanálisis EDX, operando a 200 kV para la caracterización de las partículas presentes precipitadas en las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D. La preparación de las muestras se realizó mediante extracción con réplicas de carbono utilizando los mismos reactivos que los indicados en el capítulo 3.1.2. para el ataque metalográfico de las muestras.

3.5.3. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El estudio metalográfico mediante microscopía electrónica se realizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM–6400 con un sistema de análisis OXFORD LINK PENTAFET 6506, que permite realizar análisis EDX (espectroscopia de energías dispersivas), mapas de RX y BSE (imagen por electrones retrodispersados).



3.5.4. Microscopio de fuerza atómica (MFA)

Se empleó un microscopio de fuerza atómica *NANOSCOPE IIIa* de la casa *Veeco* modelo *Multimode* con una punta de Si recubierta de platino, con un espesor de 20 nm, operando en modo tapping. Este microscopio permite obtener imágenes topográficas de hasta 100 μm y relieves y rugosidades de estructuras superficiales con una resolución vertical a escala atómica. Simultáneamente a las imágenes topográficas se obtuvieron mapas de potencial Volta con objeto de evaluar el comportamiento catódico/anódico de las diferentes fases presentes en los materiales estudiados.

3.5.5. Análisis de microsonda electrónica

La distribución de elementos en los polvos de Al–11Si se estudió por análisis de microsonda electrónica utilizando un microscopio JEOL Superprobe JXA–8900M WD/ED con muestras de polvo pulidas hasta 1 μm .

3.5.6. Durómetro Vickers

Para evaluar la dureza de cada material se utilizó un durómetro Vickers AKASHI modelo AVK–AII y para la realización de las medidas de dureza sobre las superficies de los materiales tratados con láser se utilizó un microdurómetro Tecmicro Future–Tech modelo FM 700. El método Vickers expresa la dureza del material en términos de la presión originada bajo el indentador en kg/mm^2 . El indentador es una pirámide de diamante de base cuadrada con un ángulo en el vértice de 136° . Se obtuvo la media de diez medidas de microdureza realizadas sobre cada material con el fin de obtener datos representativos, y como condiciones de medida se establecieron una carga de 5 kg y un tiempo de penetración de 20 segundos y para las muestras tratadas con láser, 100 gramos y 10 segundos.



3.5.7. Difracción de rayos X (DRX)

Se empleó un difractómetro de RX modelo PHILIPS X'PERT, con $K\alpha$ del Cu ($1,54056 \text{ \AA}$) que permite la obtención de difractogramas bajo incidencia normal (90°) y rasante (se utilizaron ángulos de $0,1^\circ$ y 1°). Estos últimos proporcionan información sobre la naturaleza de los constituyentes de las capas más superficiales presentes en el material, que con frecuencia para el tipo de ensayos realizados, suelen ser productos de corrosión.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

4.1.1. Microestructura

a) Materiales sin tratar

La Figura 32 muestra el estudio realizado por microscopía óptica (MO) de los materiales objeto de estudio. Tanto el Mg como la aleación AZ31 presentan una microestructura de granos equiaxiales típica de procesos de recrystalización con un tamaño medio de grano de 45–50 μm para el Mg y 5–100 μm para la aleación AZ31. La adición de 3,1% Al (AZ31) y 0,25% Mn favorece la formación de fases intermetálicas, principalmente en forma de inclusiones de Al–Mn.

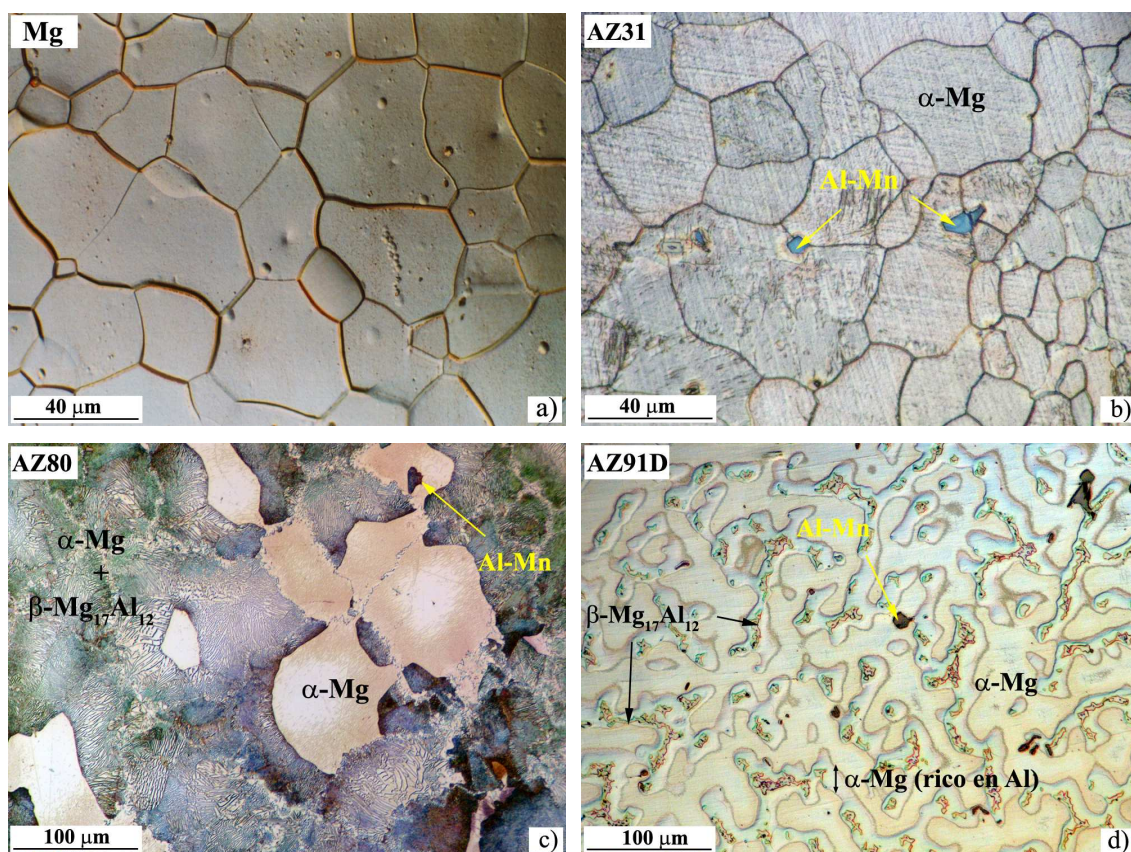


Figura 32. Micrografías ópticas de los materiales sin tratar; (a) Mg puro, (b) AZ31, (c) AZ80 y (d) AZ91D.

Las aleaciones AZ80 y AZ91D obtenidas por moldeo revelan dos tipos diferentes de microestructuras de solidificación en función de su velocidad de enfriamiento. La aleación AZ80 muestra una microestructura bifásica con cristales de α -Mg con tamaño aproximado de 100 μm y un agregado laminar $\alpha + \beta$ -Mg₁₇Al₁₂, homogéneamente distribuido. Este agregado laminar se forma por transformación en estado sólido nucleando y creciendo a partir de los límites de grano de la solución sólida α , formando lo que se denomina estructura celular [304]. La microestructura de la aleación AZ91D originada a mayores velocidades de enfriamiento, revela dendritas primarias segregadas de α -Mg y el eutéctico parcialmente divorciado α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂ situado en los espacios interdendríticos [52,132,136,304,305]. Tanto la aleación AZ80 como la AZ91D contienen inclusiones intermetálicas de Al-Mn.

Como se observa en la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de electrones retrodispersados (BSE) para la aleación AZ31 (Fig.33a), las

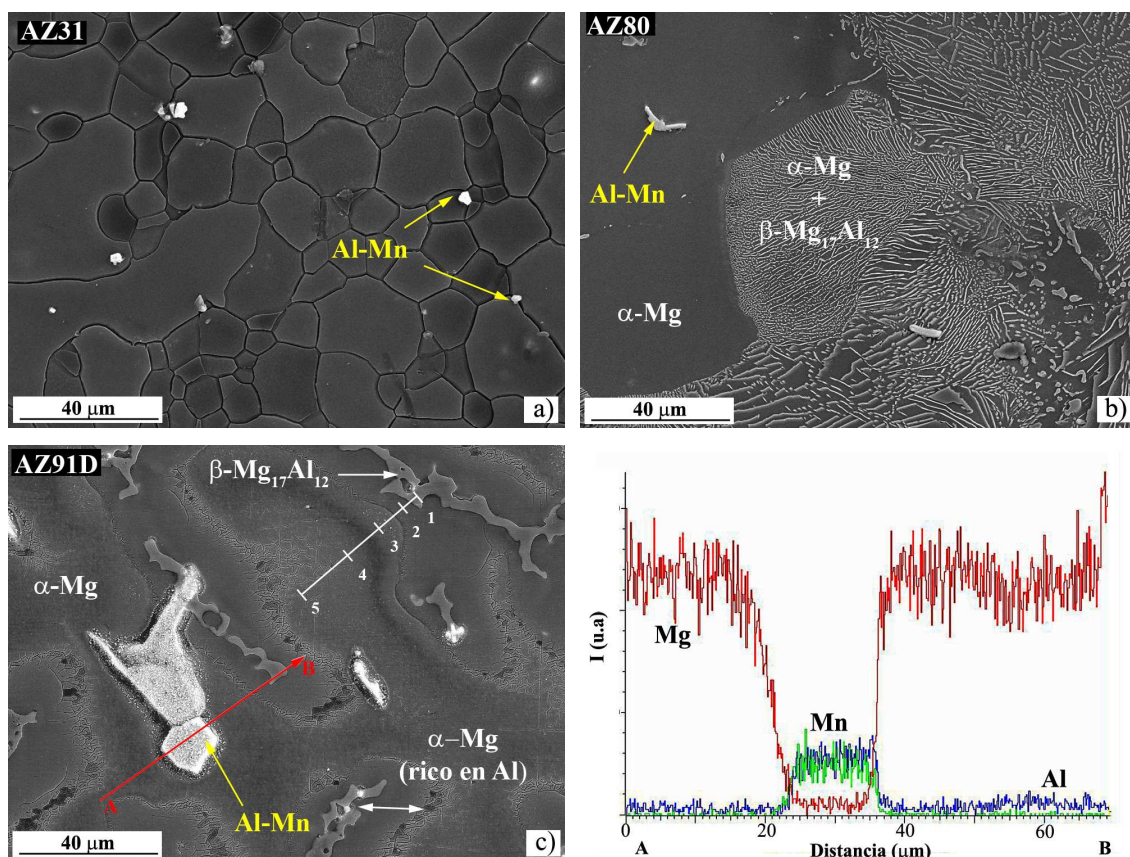


Figura 33. Microestructura obtenida por BSE de los materiales sin tratar (a) AZ31, (b) AZ80 y (c) AZ91D.



partículas Al–Mn se localizan tanto en los límites de grano como en el interior y presentan un tamaño de 1–5 μm .

La aleación AZ80 (Fig.33b) muestra que las partículas de Al–Mn con un tamaño medio de grano de 8–10 μm se distribuyen tanto en el centro de los granos α –Mg como dentro del agregado laminar $\alpha + \beta$. Por otro lado, se observa cómo la fase β – $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ nuclea en el límite de grano. Se ha determinado la composición mediante análisis EDX y el porcentaje atómico estimado para el aluminio en el centro de los granos dendríticos α –Mg en la aleación AZ80 es de aproximadamente un 8% atómico.

Las fases intermetálicas Al–Mn de la aleación AZ91D, se localizan tanto en el interior de los granos como en los límites de grano con un tamaño que varía entre 8–15 μm aproximadamente. Se ha realizado el análisis EDX de una zona de la aleación AZ91D que se han marcado en rojo sobre la imagen de Figura 33c. También se ha cuantificado la cantidad de Mg, Al y Si en los puntos marcados sobre la línea blanca de la figura.

En el perfil EDX realizado alrededor de la partícula Al–Mn no se observan enriquecimientos o empobrecimientos significativos en Al en las fases adyacentes al intermetálico (Fig.33d).

El centro de las dendritas α –Mg tiene un contenido en Al de 5% atómico. En los espacios interdendríticos se localiza la fase β con una composición (en % atómico) de aproximadamente 35% Al y 64% Mg. Entre estas dos fases hay una fuerte segregación de aluminio cuyo contenido varía entre el de la fase α (5% at. Al) y la fase β (34% at. Al) (Tabla 12).



Tabla 12. Variación de la concentración de Mg, Al y Si en la intercara α - β de la aleación AZ91D.

Espectro	Elementos (% atómico)		
	Mg	Al	Si
1	64.02	35.93	0.05
2	87.67	12.26	0.07
3	91.28	8.64	0.08
4	93.53	6.37	0.10
5	94.90	5.03	0.07

✓ **Estudio por microscopía electrónica de transmisión (MET)**

La estructura cristalina y composición de las inclusiones Al-Mn se determinó por MET y análisis EDX de muestras obtenidas por extracción de réplicas de carbono con reactivo Vilella. La Figura 34 muestra que la mayoría de las partículas Al-Mn tienen una morfología poligonal con un tamaño comprendido en el intervalo 1–15 μm . En ocasiones las partículas suelen presentar superficies irregulares, en forma de dientes de sierra, las cuales se producen durante el crecimiento de las partículas en la solidificación [113].

Los análisis EDX de las partículas Al-Mn de la aleación AZ31 indican una composición media (en % atómico) de 63,7Al–35,8Mn–0,5Fe. Para las aleaciones AZ80 y AZ91D las composiciones medias son de 66,6Al–32,9Mn–0,5Fe y 59,7Al–39,5Mn–0,8Fe respectivamente. El contenido en hierro en las partículas Al-Mn oscila entre 0 % at. y 1,8 % at. De acuerdo con el diagrama de fases Al-Mn, la relación Al/Mn sugiere partículas del tipo Al_8Mn_5 (Fig.35).

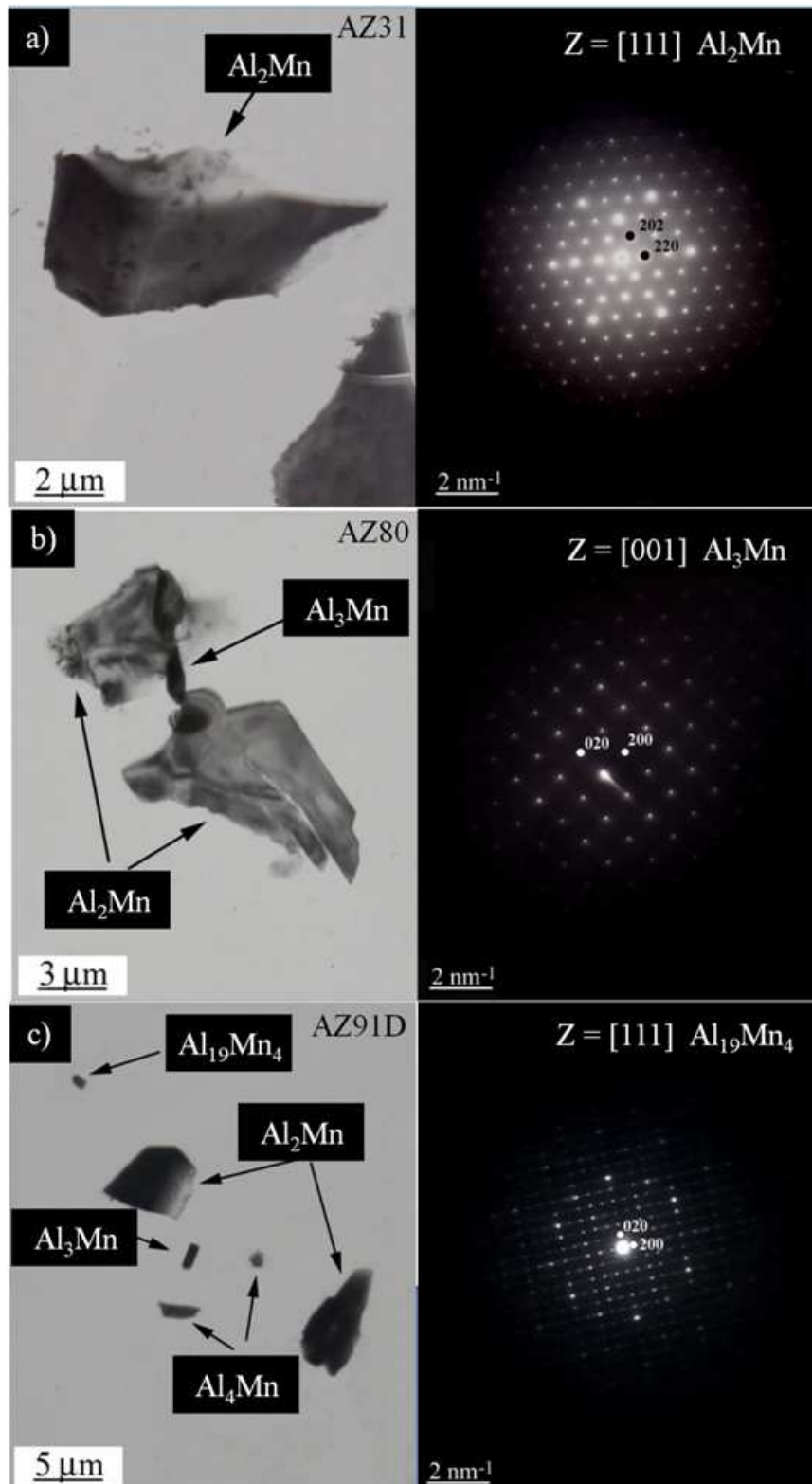


Figura 34. Micrografías de transmisión electrónica y espectros de difracción de electrones de partículas Al-Mn en las aleaciones (a) AZ31, (b) AZ80 y (c) AZ91D.

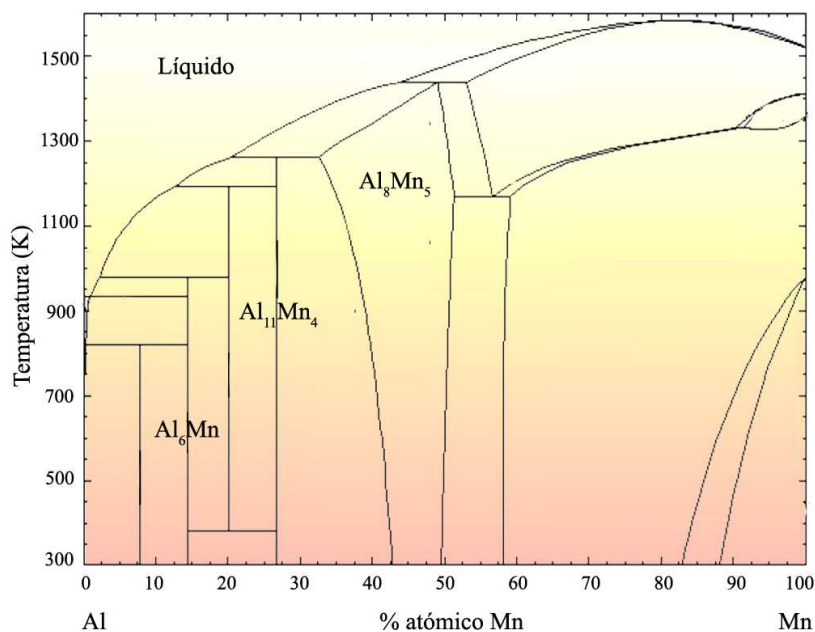


Figura 35. Diagrama de fases Al-Mn.

Los espectros de difracción de electrones que se observan en la Figura 34, indican también la presencia de partículas Al-Mn conteniendo menor concentración en Mn. La Tabla 13 muestra las partículas Al-Mn identificadas en las aleaciones estudiadas.

Tabla 13. Identificación de las partículas Al-Mn en las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D mediante TEM.

Material	Tipos de partículas
AZ31	$\text{Al}_{19}\text{Mn}_4$, $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, Al_2Mn , Al_8Mn_5
AZ80	$\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$, Al_3Mn , Al_2Mn , Al_8Mn_5
AZ91D	$\text{Al}_{19}\text{Mn}_4$, Al_4Mn , Al_3Mn , $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, Al_2Mn , Al_8Mn_5

✓ Mapas de potencial por MFA con Sonda Kelvin

La microscopía de fuerza atómica con Sonda Kelvin está recibiendo un gran interés en el campo de la corrosión gracias a la posibilidad de obtención de imágenes topográficas



y mapas de potencial tridimensionales de forma simultánea con una resolución a escala atómica, permitiendo por tanto la caracterización de superficies metálicas [306].

Para entender mejor el efecto de la fase β y las partículas Al-Mn en el mecanismo de corrosión, se realizaron mapas de potencial de la superficie de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D, los cuales proporcionan información adicional con respecto a la naturaleza catódica o anódica de las diferentes fases permitiendo predecir su comportamiento durante el proceso de corrosión [307–309].

La Figura 36 muestra tanto mapas de potencial como topográficos, de las partículas Al-Mn para las tres aleaciones junto con el agregado laminar en la aleación AZ80 y los espacios interdendríticos en la aleación AZ91D. Los mapas de potencial obtenidos se marcan con la línea a–b sobre cada imagen topográfica.

Las partículas Al-Mn muestran para las tres aleaciones Mg-Al, un comportamiento catódico, con valores de potencial superior a 130 mV respecto a la matriz de magnesio. Por tanto, de acuerdo con otros estudios [135,310], las partículas Al-Mn pueden actuar catódicamente formando pares galvánicos con las fases adyacentes.

Para las aleaciones AZ80 y AZ91D (Fig.36b y 36c respectivamente) los mapas de potencial alrededor de la fase β presentan poco relieve, y se ha encontrado que el comportamiento electroquímico de la fase β con respecto a la matriz de magnesio es muy similar para ambas aleaciones. En ambos casos las diferencias de potencial determinadas por MFA entre las fases α y β están en el rango de 10–100 mV, lo que no es suficiente para formar un par galvánico intenso. Sin embargo, muchos investigadores han observado que las fases β actúan como cátodos formando pares galvánicos intensos entre la fase β y la matriz α [52,96,97]. De hecho, las diferencias en el potencial alrededor de la fase β se han estimado en 200 mV para la aleación AZ91D y 150 mV para la aleación AZ80, los cuales son valores suficientes para un par galvánico activo [135,136]. El desacuerdo observado podría ser atribuido a la diferente morfología y distribución de la fase β . Por ejemplo, se debe considerar que en la mayoría de las aleaciones comerciales Mg-Al, los espacios interdendríticos revelan un eutéctico

totalmente divorciado, donde las dos fases eutécticas están completamente separadas en la microestructura (Fig.37a) [311,312].

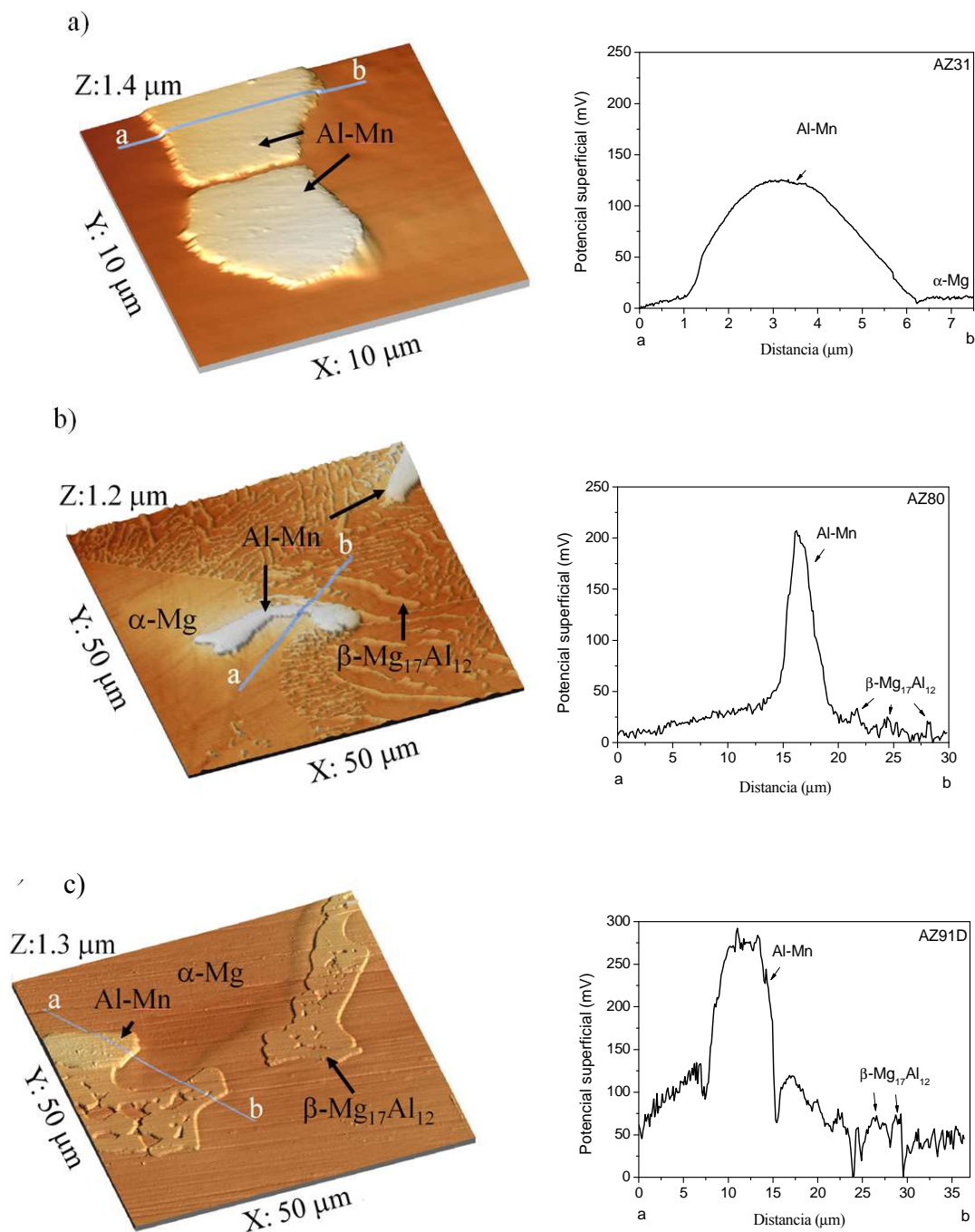


Figura 36. Imágenes de potencial y perfiles a lo largo de la línea a–b de la aleación (a) AZ31, (b) AZ80 y (c) AZ91D.

En este trabajo, la aleación AZ91D de la que se parte, presenta una morfología con eutéctico parcialmente divorciado, caracterizado por “islas” de α -eutéctico tal y como se muestra en el detalle de la Figura 37 b).

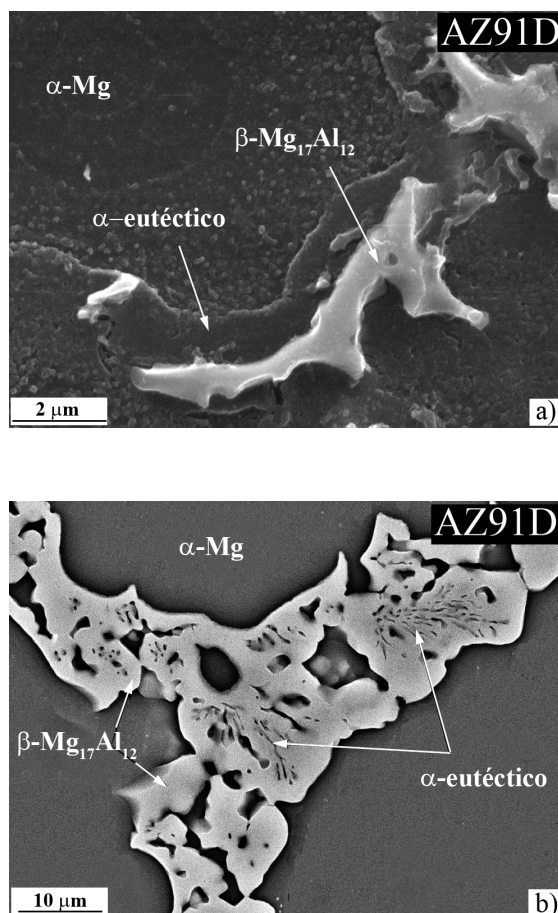


Figura 37. Detalle de la aleación AZ91D con (a) eutéctico totalmente divorciado y (b) eutéctico parcialmente divorciado.

Los mapas superficiales de potencial obtenidos por MFA muestran que, para el estudio de las aleaciones AZ80 y AZ91D, la fase β no forma un par galvánico intenso con la matriz α -Mg que la rodea, aunque posiblemente actúa como un cátodo efectivo. No obstante será necesario completar el conocimiento del comportamiento electroquímico de la fase β mediante ensayos de corrosión.

b) Materiales recubiertos por proyección térmica con Al

La Figura 38a–d muestra las micrografías BSE de las secciones transversales de los cuatro materiales estudiados recubiertos con Al por proyección térmica (PT). Se observa que la capa de recubrimiento de aluminio tiene un espesor aproximado de $600 \pm 15 \mu\text{m}$, mostrando un elevado grado de porosidad y rugosidad superficial. Se observa también, que la interfase entre el recubrimiento y el sustrato presenta irregularidades debidas al granallado inicial y que hay zonas con bajo grado de adherencia.

La Figura 38e–h muestra las microestructuras obtenidas por BSE de las secciones transversales de los materiales recubiertos con Al por proyección térmica y posterior prensado en frío (PT+PF). La aplicación de una presión de 32 MPa a temperatura ambiente, reduce drásticamente el grado de porosidad originando recubrimientos más homogéneos con menor rugosidad superficial y con un espesor de $500 \pm 5 \mu\text{m}$. La aplicación de la presión en frío también mejora el contacto entre el recubrimiento y el sustrato, posiblemente mejorando su grado de adherencia.

Por otro lado, con la técnica de proyección térmica utilizada y con los parámetros fijados, no se han detectado signos de deformación en el sustrato. Del mismo modo no se ha observado la formación de fases o compuestos intermetálicos por fenómenos de difusión.

La Figura 39 muestra un detalle de los recubrimientos Al–PT y Al–PT+PF de la aleación AZ31. En el recubrimiento Al–PT se distinguen las intercaras o poros entre las partículas de aluminio las cuales han sido deformadas plásticamente durante el proceso de proyección perdiendo su forma original de esferas para transformarse en “splats”.

Por otra parte, la compactación en frío elimina prácticamente estos poros o canales en el recubrimiento y también mejora el contacto sustrato/recubrimiento.

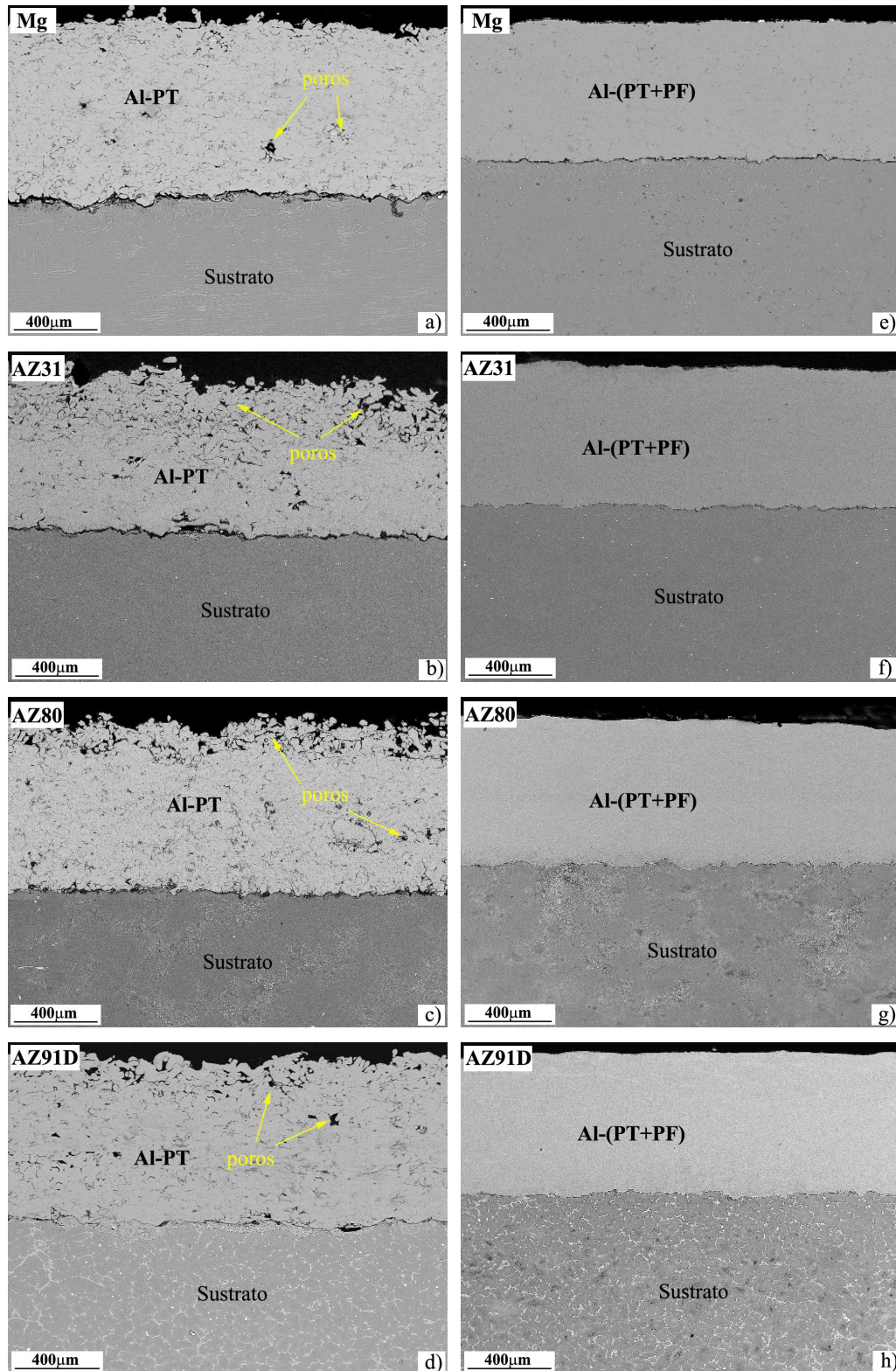


Figura 38. Morfologías de las secciones transversales por BSE de los materiales con recubrimientos Al-PT (a–d) y Al-PT+PF (e–h); (a,e) Mg, (b,f) AZ31, (c,g) AZ80 y (d,h) AZ91D.

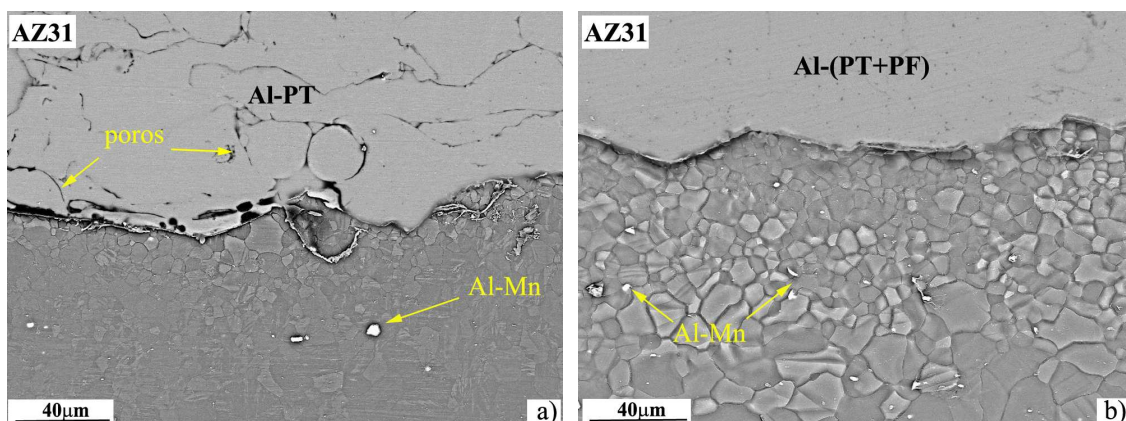


Figura 39. Sección transversal BSE de la aleación AZ31 con recubrimientos: (a) Al-PT y (b) Al-PT+PF

Se realizó la evaluación de la superficie de las muestras. Las morfologías de las superficies obtenidas tras la proyección térmica de Al con y sin posterior aplicación de presión en frío muestran que el post-tratamiento reduce drásticamente tanto la porosidad como la rugosidad superficial (Fig.40), donde desde la superficie con la morfología mostrada en la Figura 40a se llega a una superficie bastante lisa y con algunos poros (Fig.40b).

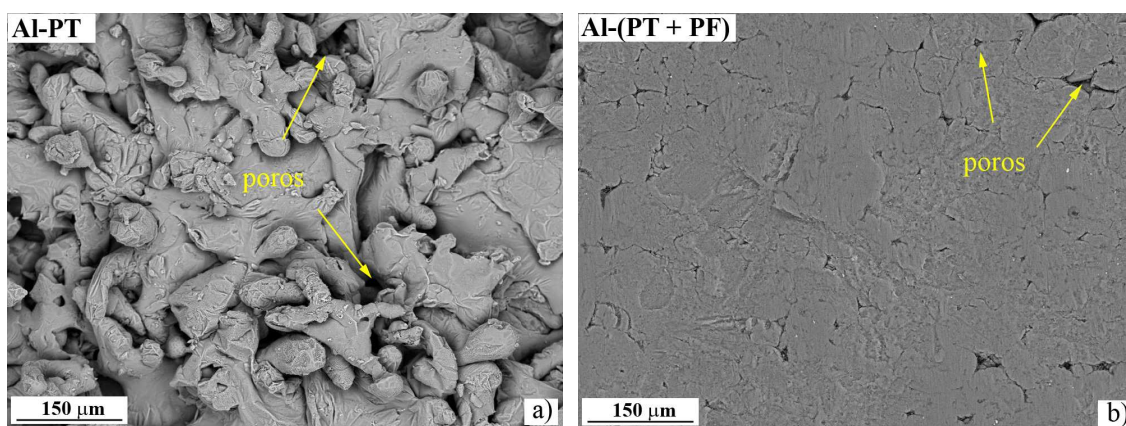


Figura 40. Morfología MEB de la superficie de la aleación AZ31 con recubrimientos: (a) Al-PT y (b) Al-PT+PF.

c) Materiales recubiertos por proyección térmica con Al-11Si

El estudio del polvo Al-11Si mediante análisis de microsonda electrónica (Fig.41) muestra colonias dendríticas de fase primaria α -Al de color blanco dentro de las partículas de Al-11Si como se observa en el mapa de Al, y eutéctico Al/Si situado en los espacios interdendríticos como se indica en la imagen. Observando la escala de colores y el % en área, se obtiene dónde está concentrado el Al y el Si. De este modo se observa que, el color rosa con un porcentaje en área de 32,3 se corresponde con el Al presente en las partículas y el azul con el Si.

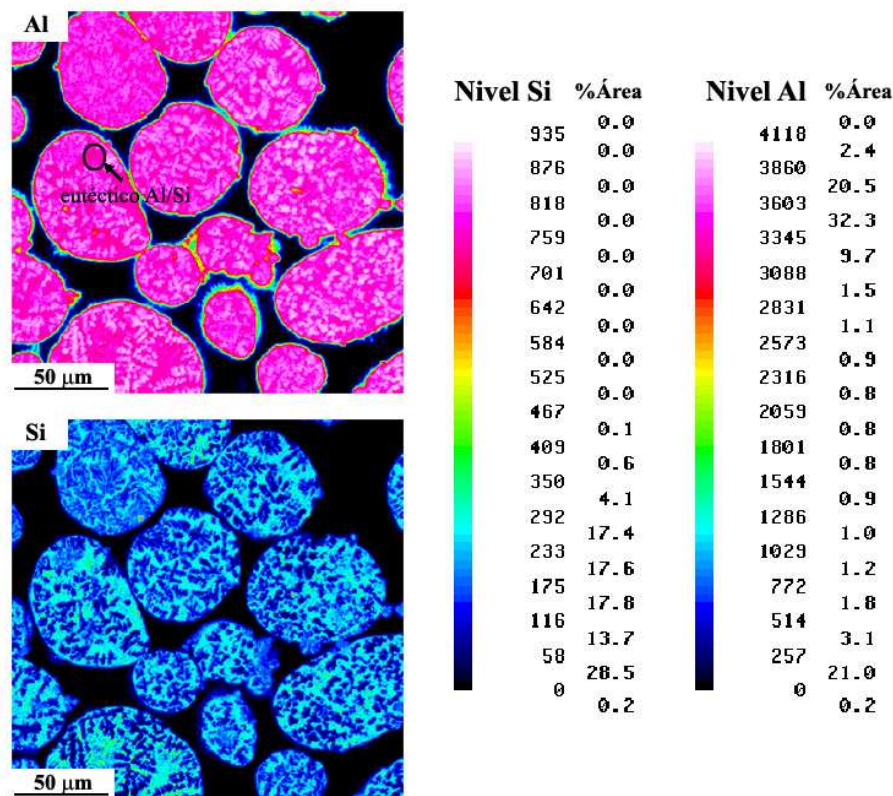


Figura 41. Análisis de las partículas Al-11Si efectuado por microsonda electrónica (15KV).

La capa de recubrimiento Al-11Si obtenida por proyección térmica sobre los materiales de Mg tiene un espesor de $525 \pm 75 \mu\text{m}$ como se observa en las imágenes BSE de las secciones transversales de las aleaciones ensayadas (Fig.42a-d).

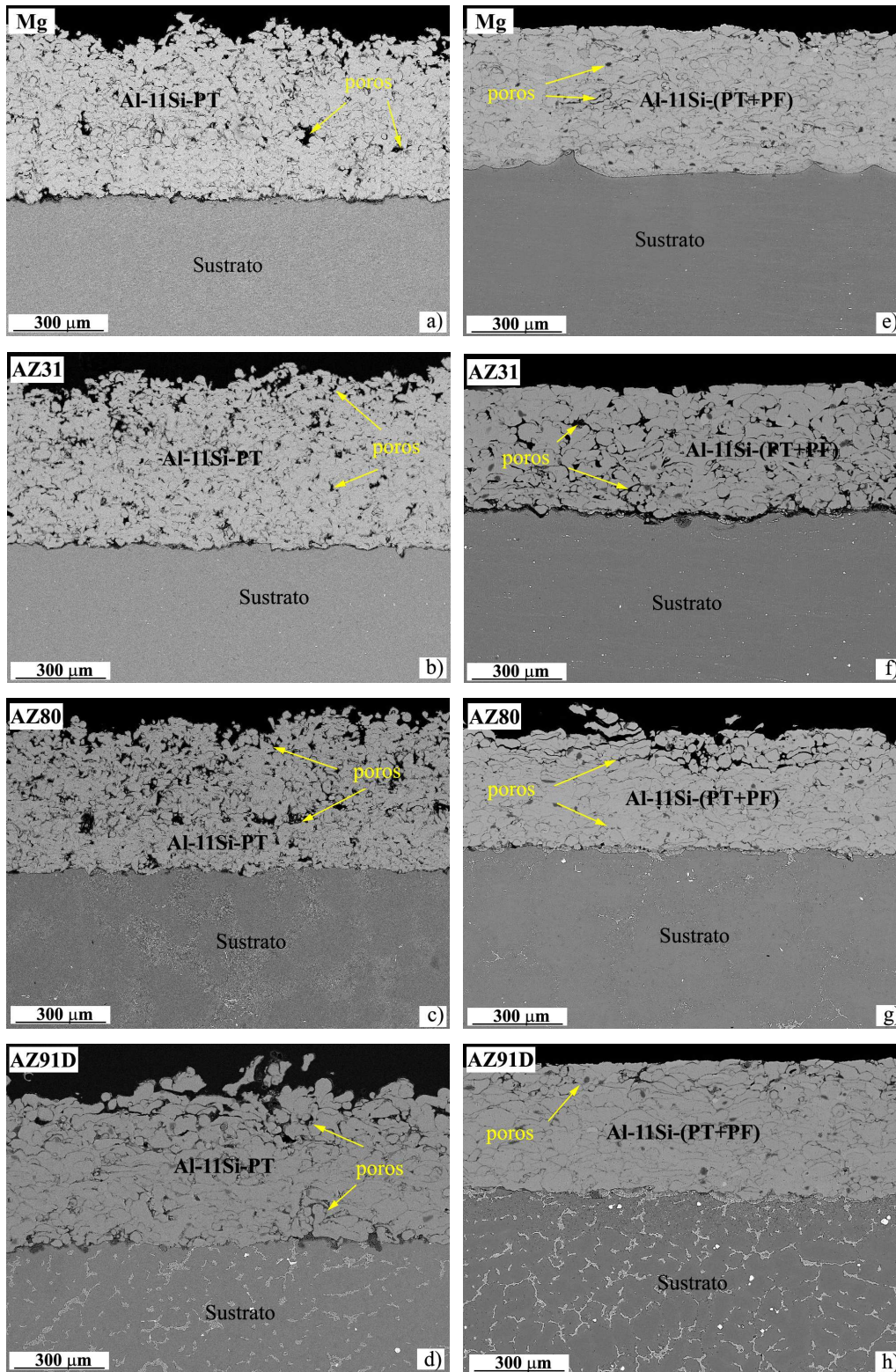


Figura 42. Imágenes BSE de las morfologías de las secciones transversales de los recubrimientos Al-11Si-PT (a-d) y Al-11Si-(PT+PF) (e-h) sobre los materiales; (a,e) Mg, (b,f) AZ31, (c,g) AZ80 y (d,h) AZ91D.

De nuevo, la aplicación de presión a temperatura ambiente sobre los recubrimientos Al–11Si reduce el grado de porosidad, obteniéndose unos espesores de hasta $410 \pm 40 \mu\text{m}$. No obstante, como se puede apreciar en las secciones transversales BSE, no se consigue reducir la porosidad en la misma medida que en los recubrimientos de Al, observándose una menor compactación del recubrimiento en su parte mas externa, probablemente debido a la mayor dureza y rigidez de los polvos Al–11Si con respecto a los de Al (Fig.42e–h).

Las micrografías de las superficies longitudinales de los recubrimientos Al–11Si–PT, muestran un elevado grado de porosidad y rugosidad superficial (Fig.43a), además contrariamente a lo que ocurría con los recubrimientos de Al, la aplicación de presión en frío no produce una compactación tan homogénea observándose claramente partículas sin deformar (Fig.43b). Este fenómeno puede ser debido a la menor deformación plástica de las partículas Al–11Si comparadas con las de Al.

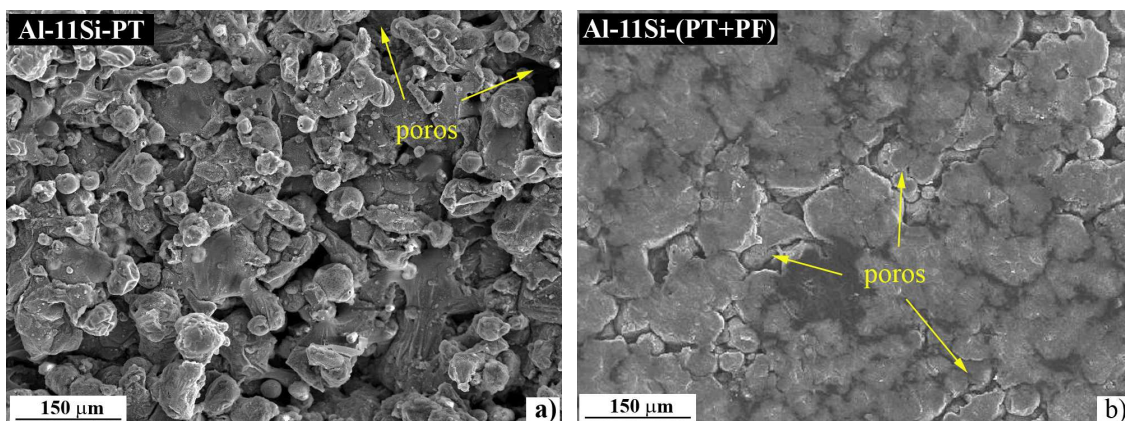


Figura 43. Morfología MEB de la superficie de la aleación AZ31 con recubrimiento de Al–11Si: (a) por proyección térmica y (b) posterior aplicación de presión en frío.

La Figura 44 muestra un estudio comparativo de la sección transversal de los recubrimientos de Al y Al–11Si tras la compactación en frío para las aleaciones AZ80 y AZ91D. La capa de Al sobre la aleación AZ80 no presenta prácticamente porosidad observándose una superficie lisa y homogénea de Al, mientras que el recubrimiento de Al–11Si muestra un apreciable grado de porosidad observándose los “splats” aún tras la consolidación por presión en frío.

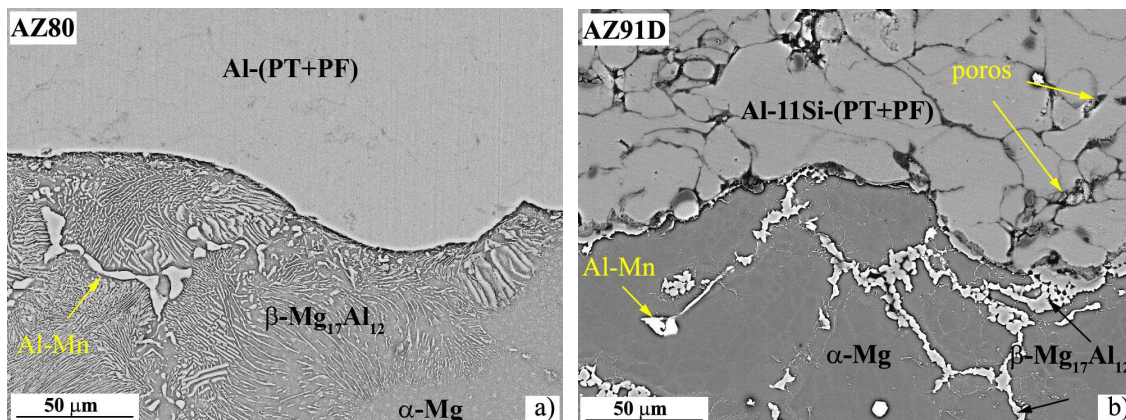


Figura 44. Imágenes BSE de las morfologías de la secciones transversales de: (a) aleación AZ80 con recubrimiento Al-PT + PF; (b) aleación AZ91D con recubrimiento Al-11Si-(PT + PF).

En comparación con los recubrimientos de Al, los de Al-11Si son más delgados como se observa en la gráfica de la Figura 45, donde se representa el espesor del recubrimiento en función del material proyectado y de la técnica empleada (PT y PT+PF). Aproximadamente los recubrimientos Al-11Si tienen un espesor un 13–18% menor que los de Al.

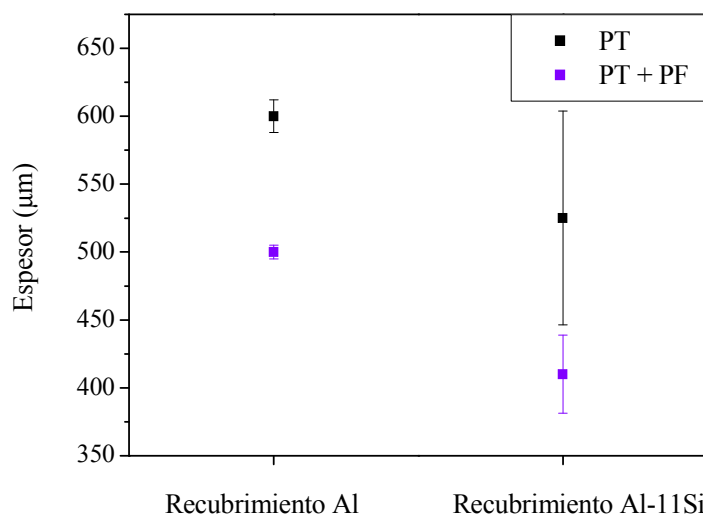


Figura 45. Espesor de los recubrimientos en función del metal aportado.

El menor espesor de los recubrimientos Al-11Si para las mismas condiciones de proyección (apertura de suministro 4, distancia de proyección 15 cm y velocidad de desplazamiento de la pistola 2,5 cm/s), se debe probablemente a que el tamaño de las partículas de Al-11Si proyectadas (75 μm) es menor que el de las partículas de Al (125 μm) (Fig.46). De tal modo que, parte del polvo más fino, se pierde más fácilmente durante la proyección y no llega al sustrato todo el material suministrado.

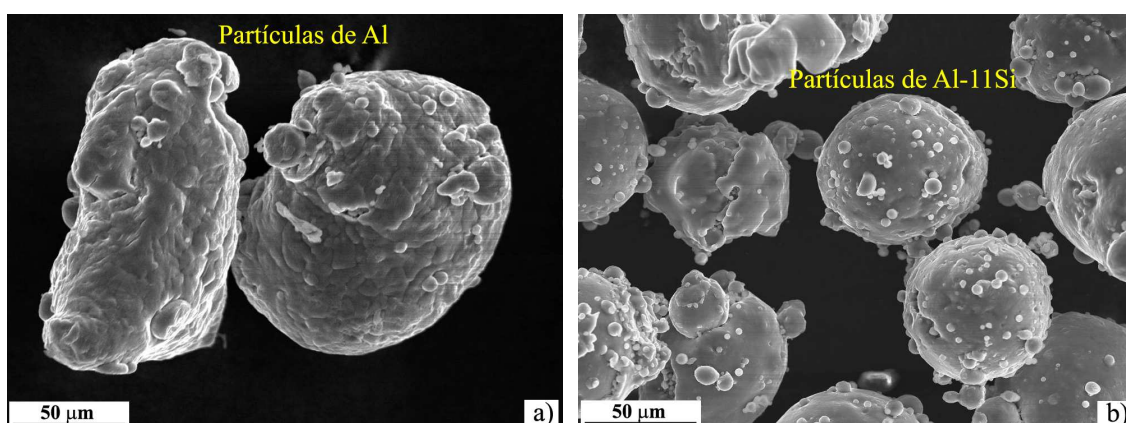


Figura 46. Micrografías obtenidas por MEB de las partículas de (a) Al y (b) Al-11Si.

d) Materiales modificados superficialmente con láser

La Figura 47 muestra el aspecto superficial del Mg tratado con láser excímero pulsado KrF. Se observan dos zonas, la zona de fusión láser con una anchura aproximada de 1,8 mm y la zona de solape entre las pasadas láser que tiene una anchura de 0,6 mm.

Los parámetros elegidos para el tratamiento láser fueron previamente optimizados para garantizar la ausencia de zonas con falta de fusión que se formarían a consecuencia de una amplia separación entre pasadas y a su vez evitar un elevado solape entre pasadas que causaría una fusión superficial excesiva.

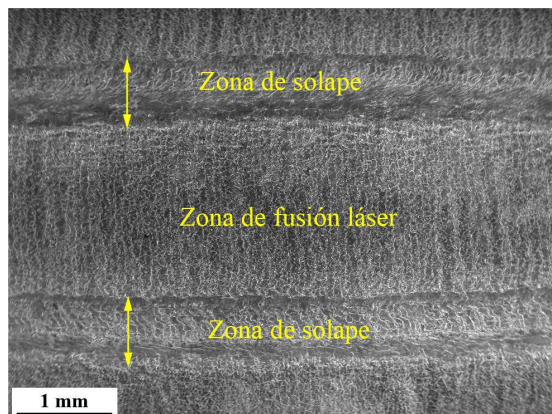


Figura 47. Morfología MEB de la superficie del Mg tratado con láser.

La morfología superficial de la zona de fusión está caracterizada por una sucesión de crestas y valles tal y como se observa en la Figura 48. Esta morfología ondulada ha sido previamente observada por otros autores como típica de procesos de fusión con láser excímero pulsado [313,314].

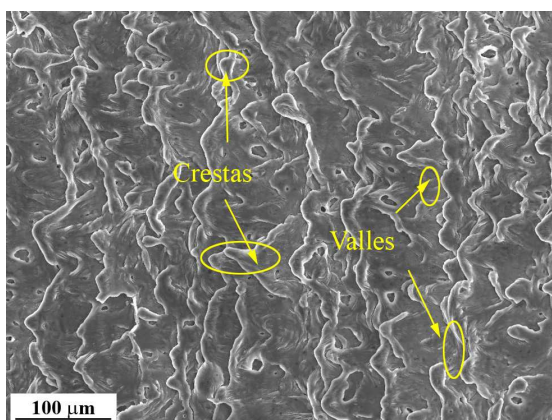


Figura 48. Micrografía MEB de la superficie del Mg tratada con láser excímero.

Los valles corresponden a la zona de más alta potencia del haz láser incidente y las crestas a la zona de solape entre dos pulsos láser sucesivos [291]. La formación de esta topografía ondulada en la zona superficial de fusión láser se debe al gradiente de temperatura alrededor de los pulsos láser incidentes. Durante la fusión de la superficie de aleaciones de magnesio con láser, la temperatura del baño de fusión en el centro de un pulso incidente alcanza el máximo valor y disminuye gradualmente en relación a la

distancia al centro de la irradiación, y por otro lado aumenta la tensión superficial con la distancia al centro del pulso incidente. Por tanto, se desarrolla un gradiente de tensión superficial causando un flujo del material fundido fuera del centro de irradiación hacia el área circundante. El resultado de este fenómeno combinado con velocidad de solidificación alta, es la formación de valles en el centro del pulso incidente y la elevación del fundido en el área adyacente, resultando por tanto una superficie ondulada.

La Figura 49 muestra el esquema de cómo se va formando el baño de fusión y va solidificando rápidamente el material fundido.

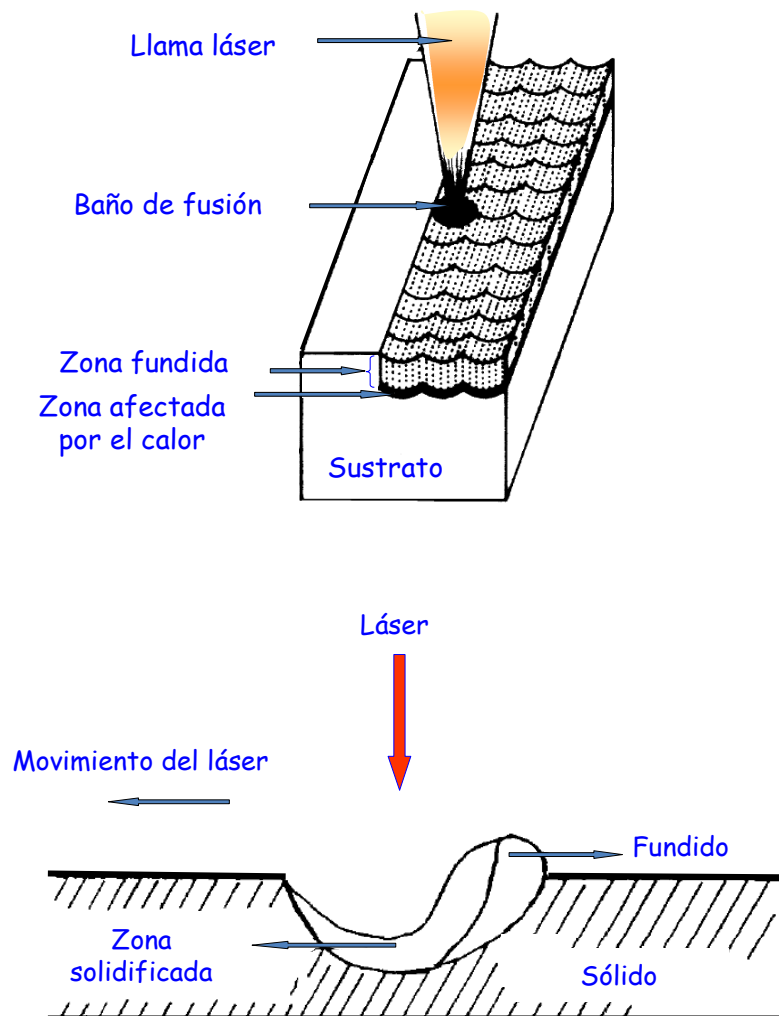


Figura 49. Esquema del proceso láser.

El estudio mediante BSE de la morfología correspondiente a la sección transversal de las muestras tratadas con láser muestra la penetración de las pasadas láser y la modificación que se produce localmente en la microestructura (Fig.50). La zona de fusión tiene un espesor de 5–10 μm independientemente de la aleación tratada, que es muy similar a los espesores obtenidos por otros autores utilizando los mismos parámetros láser [315]. La profundidad de la zona afectada por el láser no es uniforme, esto se debe a que la transferencia de calor desde las capas más externas a las internas no es uniforme durante la irradiación láser, debido a la presencia de defectos en la superficie de las aleaciones de magnesio. La aparición de poros en la capa láser puede deberse a la elevada tensión térmica y el recalentamiento generado en virtud de los parámetros láser seleccionados, lo que provoca evaporaciones superficiales de magnesio y de zinc, así como la liberación de hidrógeno desde el sustrato, con la consiguiente formación de poros [286,316].

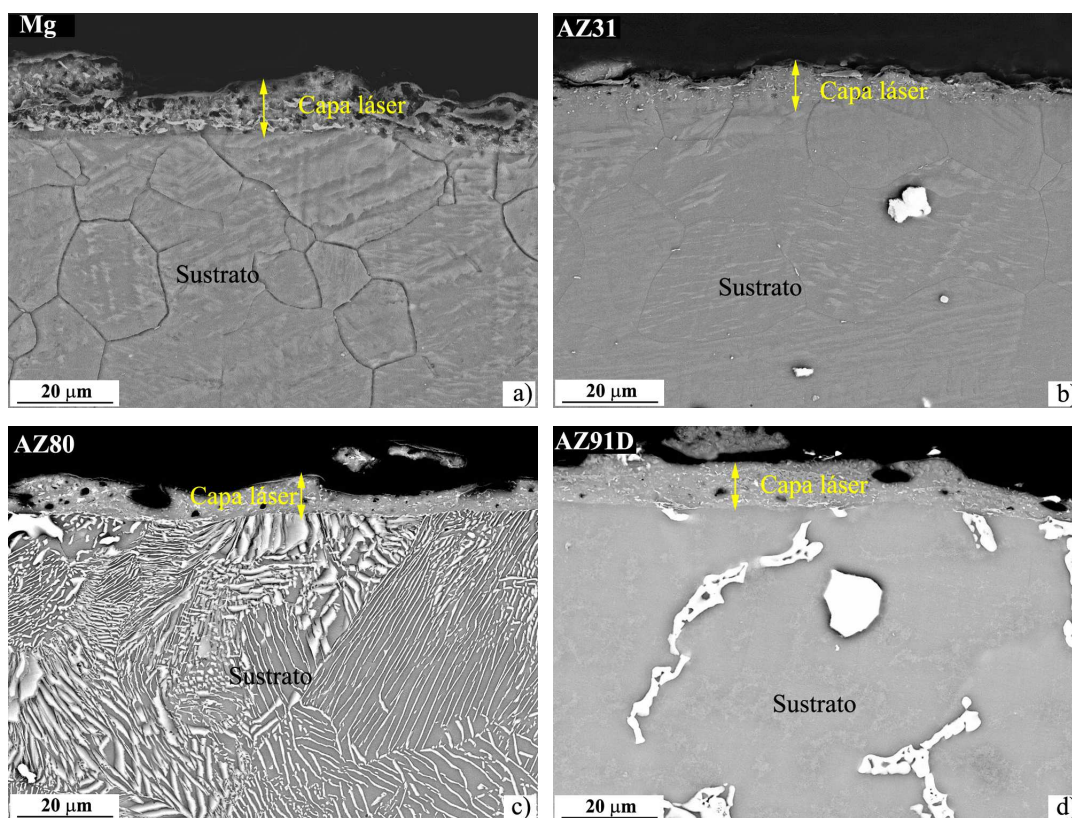


Figura 50. Micrografías obtenidas por BSE de las secciones transversales del Mg y sus aleaciones tras la fusión superficial láser.

Un estudio más detallado de la zona afectada por el láser, se muestra en las Figuras 51 y 52. Con objeto de ver las modificaciones microestructurales y la distribución de las distintas fases y elementos se realizaron mapas de rayos X para la aleación AZ91D. La zona fundida presenta una microestructura muy fina y homogénea, libre de límites de granos, asociada a un fenómeno de solidificación muy rápido de la superficie y con un contenido de aluminio (en porcentaje en masa) determinado por EDX, de alrededor de 10% comparado con el contenido de Al de 5% en el centro de las dendritas α -Mg. La segregación de soluto en el interior de la capa fundida podría facilitar la formación de partículas de fase β -Mg₁₇Al₁₂ refundidas durante el tratamiento láser [317]. Estas bandas onduladas están asociadas con las corrientes de convección inducidas en el material fundido por el haz de láser y contienen más aluminio que las zonas de alrededor [318]. Así mismo, se pone de manifiesto que la fracción en volumen de inclusiones Al-Mn se ve reducida también en la capa fundida en relación a la aleación base, aunque algunas de estas inclusiones se mantienen dentro de la capa fundida, tal y como se puede ver en el mapa de rayos X correspondiente al elemento Mn que indica su presencia en la zona de fusión láser. La disolución incompleta de inclusiones Al-Mn puede estar relacionada con su alta temperatura de fusión ($> 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [317,319], así como la corta duración del pulso, en el rango de nanosegundos. Esto puede derivar en una modificación sustancial de las propiedades superficiales como la dureza y/o la resistencia a la corrosión.

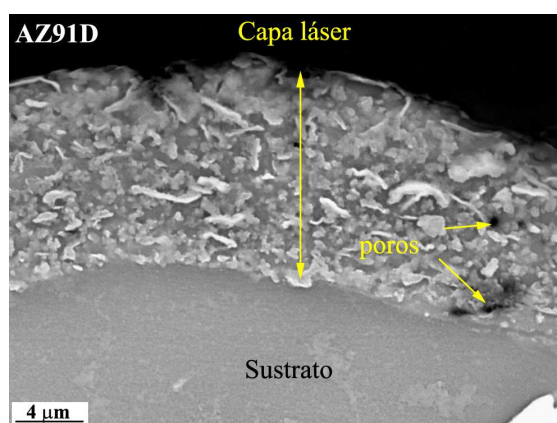


Figura 51. Detalle de la capa superficial láser en la aleación AZ91D.

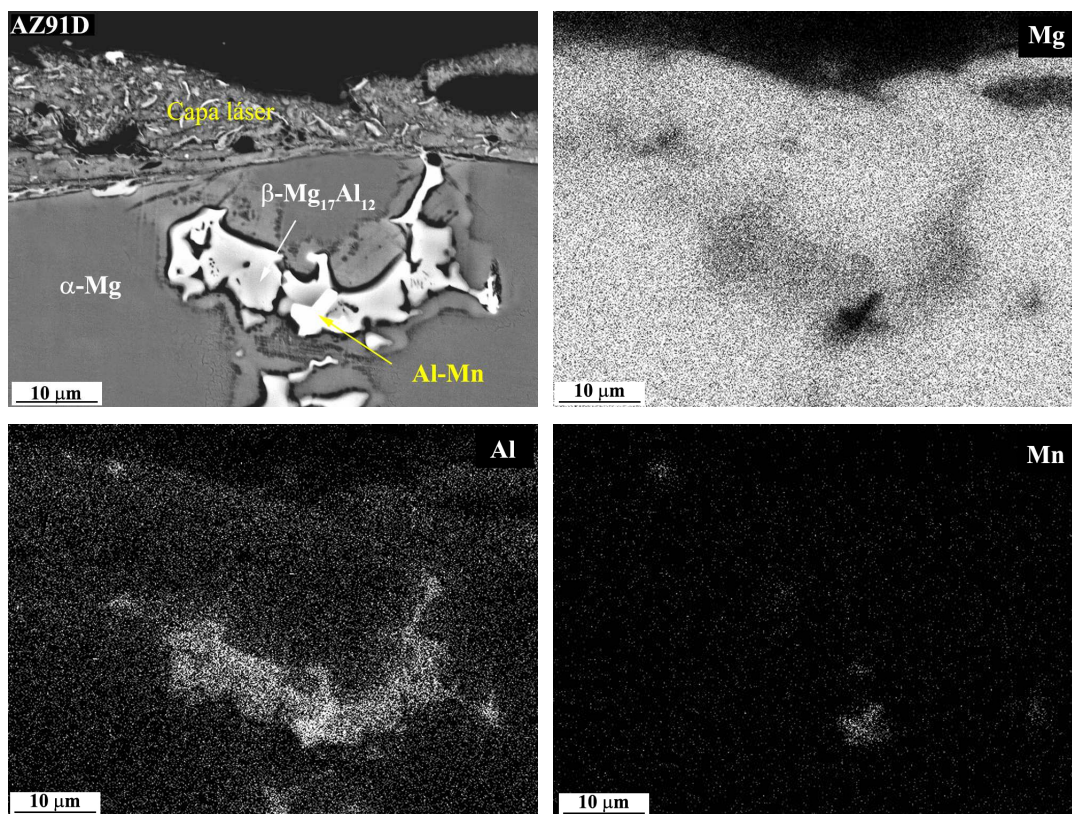


Figura 52. Imagen BSE de la sección transversal de la aleación AZ91D tras la fusión superficial láser y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al y Mn.

4.1.2. Medidas de dureza Vickers

En la Figura 53 se recogen los valores de dureza Vickers para los materiales estudiados en función de los diferentes tratamientos superficiales. En los materiales sin tratar se observa que la dureza aumenta con la adición de Al, sin embargo para las aleaciones de moldeo AZ80 y AZ91D hay una desviación en este comportamiento debido a las diferentes microestructuras que se forman durante el proceso de solidificación. La mayor velocidad de enfriamiento de la aleación AZ91D conduce a una microestructura dendrítica con precipitación de un eutéctico divorciado (α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂) en los espacios interdendríticos. Mientras que la aleación AZ80 tiene una microestructura más fina y homogénea de un agregado laminar α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂ formado por transformación en estado sólido a partir de la matriz α -Mg, que le da mayor dureza superficial a la aleación.

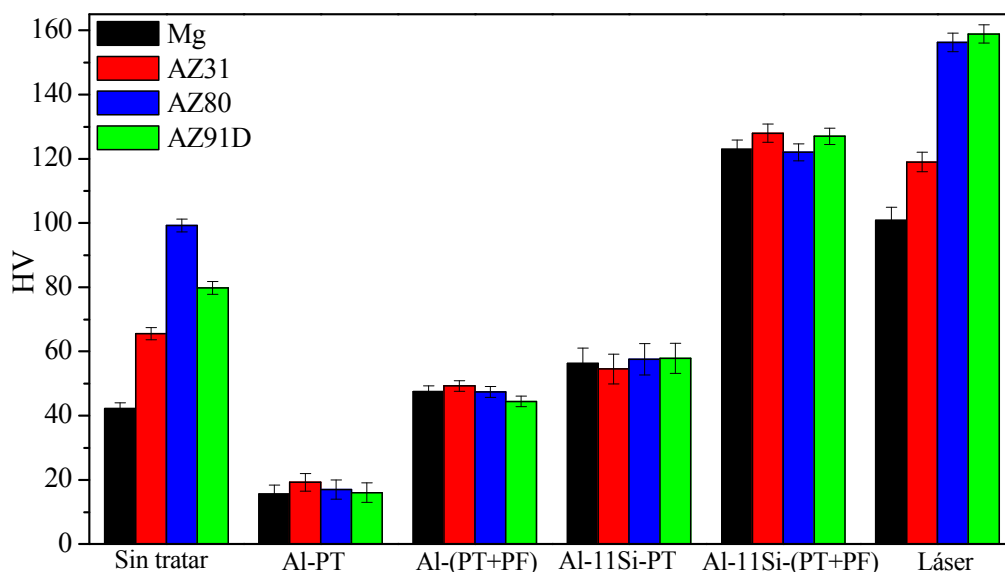


Figura 53. Dureza Vickers para todos los materiales antes y después de los tratamientos de modificación superficial.

Por otro lado se observa que los valores de dureza medidos sobre las superficies recubiertas con Al por proyección térmica disminuyen con respecto a los materiales de partida, debido probablemente tanto al elevado grado de porosidad como a la baja adherencia entre las partículas de Al, y entre el recubrimiento y el sustrato. Cuando los recubrimientos se consolidan por presión en frío, la dureza aumenta un 37% con respecto a los recubrimientos proyectados obteniéndose valores de dureza entorno a 50 HV, que son del orden de los valores obtenidos para otros recubrimientos Al-PT observados en la bibliografía [320].

Los valores de dureza aumentan considerablemente cuando se recubre los materiales con polvos de Al-11Si, no obstante para estos recubrimientos obtenidos por proyección térmica se observan valores bajos de dureza asociado a su elevado grado de porosidad [321]. Cuando los recubrimientos se consolidan mediante aplicación de presión en frío, se alcanzan valores de dureza del orden de 140–300% superiores a los valores obtenidos para los materiales sin tratar, y 250% superior a las durezas medidas sobre los recubrimientos de Al depositado sobre los mismos sustratos.



Para el caso de las superficies tratadas mediante fusión láser, los valores de dureza obtenidos son del orden de 2 veces superiores a los obtenidos para los materiales sin tratar, esto también ha sido observado por otros autores [270,291]. Se debe a que la alta velocidad de enfriamiento durante la fusión superficial con láser produce una homogenización y refinamiento de la microestructura en las regiones cercanas a la superficie debido a la disolución y redistribución de los precipitados o inclusiones, y a transformaciones de fase, por los que se mejoran propiedades superficiales como la dureza.

Hay que tener en cuenta que la dureza de las superficies tratadas con láser varía con los parámetros velocidad de barrido y potencia aplicada. Para valores elevados de energía aportada, el enfriamiento es menor y la dureza superficial disminuye a consecuencia de una menor velocidad de solidificación, mientras que cuanto mayor sea la velocidad de las pasadas láser, mayor será la velocidad de enfriamiento y se formarán superficies más duras [270,283].

4.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante de 1° para las aleaciones estudiadas muestran picos correspondientes al Mg para todos los materiales y picos de fase β -Mg₁₇Al₁₂ para las aleaciones AZ80 y AZ91D. No se observan con esta técnica la presencia de partículas Al-Mn, posiblemente debido tanto a su gran variedad de estequiometrias como a su baja proporción en las aleaciones (Fig.54).

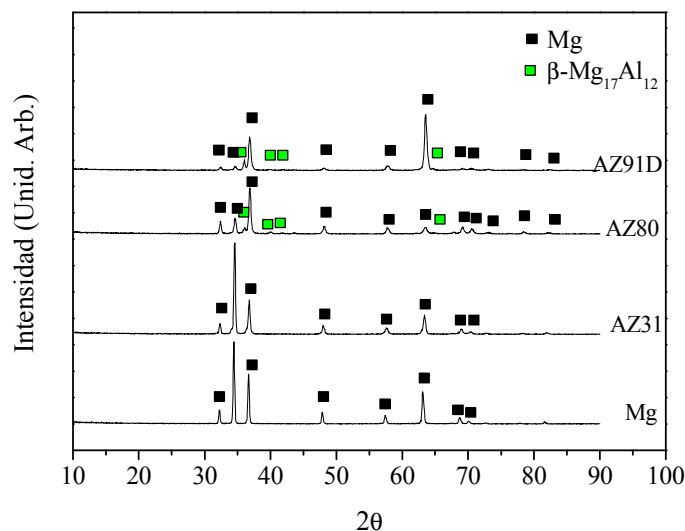


Figura 54. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante (1°) para todos los materiales de partida.

Las Figuras 55 y 56 muestran los difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante de 1° de los materiales recubiertos con Al y con Al-11Si respectivamente por proyección térmica. En la Figura 55 se observa únicamente la presencia de picos bien definidos de Al, que es el componente del recubrimiento, mientras que en la Figura 56 además de Al también se detectan cristales de Si.

No se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales con estos recubrimientos y posterior aplicación de presión en frío debido a que no presentan diferencia con los picos obtenidos para los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-11Si-PT.

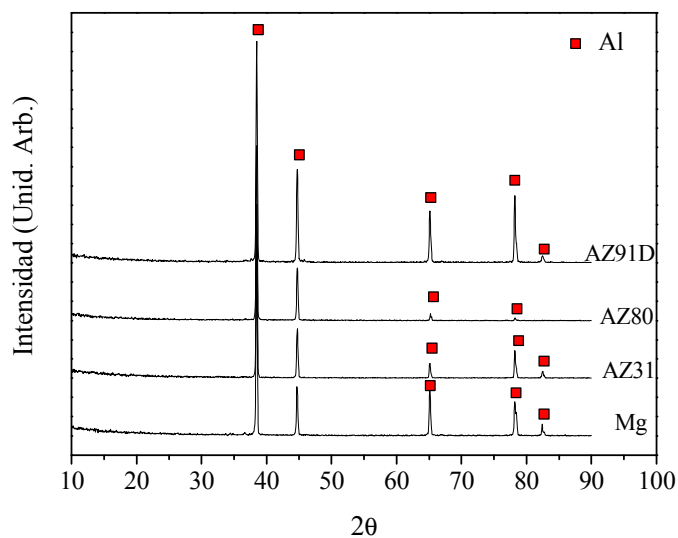


Figura 55. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante (1°) para todos los materiales con recubrimiento de Al por proyección térmica.

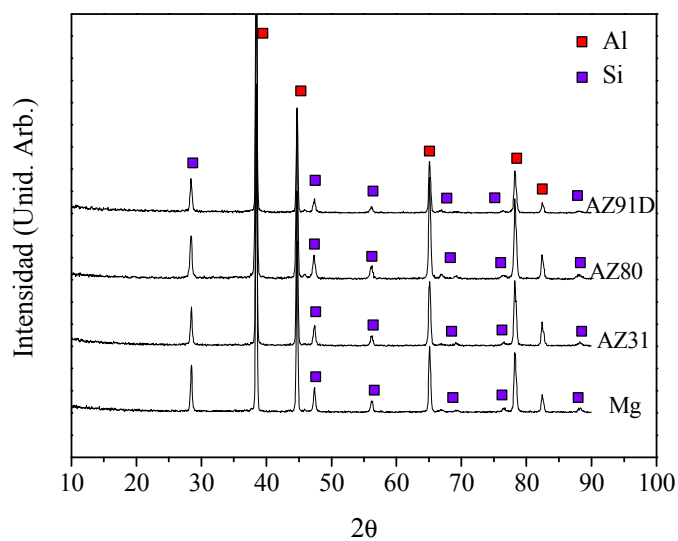


Figura 56. Difractogramas de RX bajo incidencia rasante (1°) para todos los materiales con recubrimiento de Al-11Si por proyección térmica.

La Figura 57 muestra los difractogramas de rayos X a incidencia rasante para los materiales después de someterlos a tratamiento superficial de fusión con láser. Los picos se corresponden a los de los materiales de partida, ya que la fusión láser homogeniza la superficie y redistribuye las fases ya existentes.

Apenas se detecta con DRX la formación de óxidos de magnesio ya que estos productos son demasiados finos para ser identificados por DRX y solo se aprecia con dificultad la presencia de un pico de baja intensidad. Para las densidades de energía utilizadas en el láser, la superficie del magnesio se puede evaporar e ionizarse instantáneamente. En este caso, los óxidos de Mg pueden formarse por reacción de ionización entre el metal y el gas y los productos se depositan en la superficie de las aleaciones de Mg como una capa extremadamente fina que colorea la superficie del Mg y sus aleaciones [291].

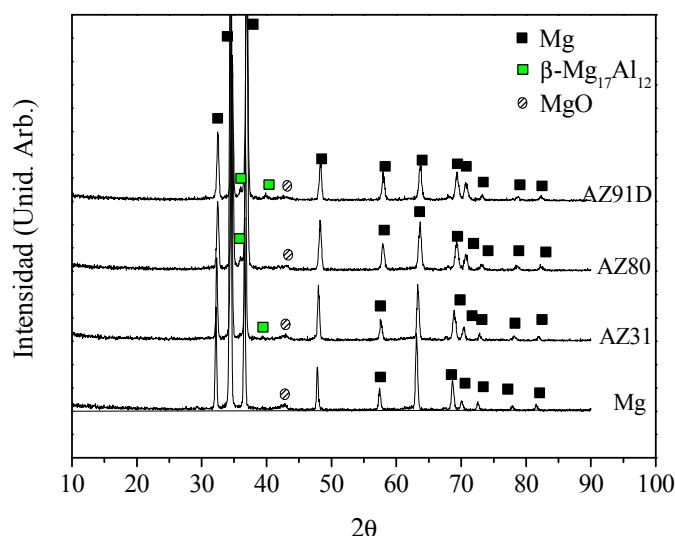


Figura 57. Difractograma de RX bajo incidencia rasante (1°) para todos los materiales con fusión superficial láser.

Además se observa (Fig.58) que para los materiales tratados con láser, los picos correspondientes al Mg presentan reflexiones con mayor anchura. Según la fórmula de Scherrer [322], este resultado indica que el tamaño de los cristales de magnesio se ha reducido después de la fusión con láser. Además, los picos de magnesio se desplazan ligeramente hacia ángulos mayores (alrededor de $0,2^\circ$). Algunos autores han observado

desplazamientos similares, lo que sugiere una reducción del parámetro de la red de α -Mg, debido a un enriquecimiento del aluminio de la solución sólida [52,314].

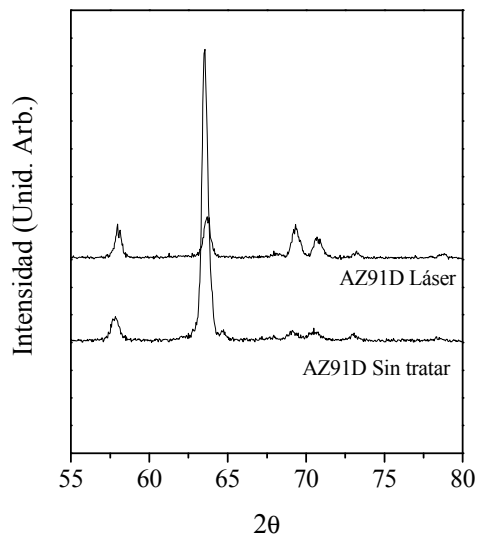


Figura 58. Ampliación del difractograma de RX bajo incidencia rasante (1°) para la aleación AZ91D sin tratar y con fusión superficial láser.

4.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIO MARINO (3,5% NaCl)

4.2.1. Ensayos gravimétricos

a) Influencia del contenido en Al en los materiales base

La Figura 59 muestra la variación de masa de los materiales estudiados cuando no han sido sometidos a ningún tipo de tratamiento superficial en función del tiempo de inmersión en una solución 3,5% NaCl que simula un medio marino.

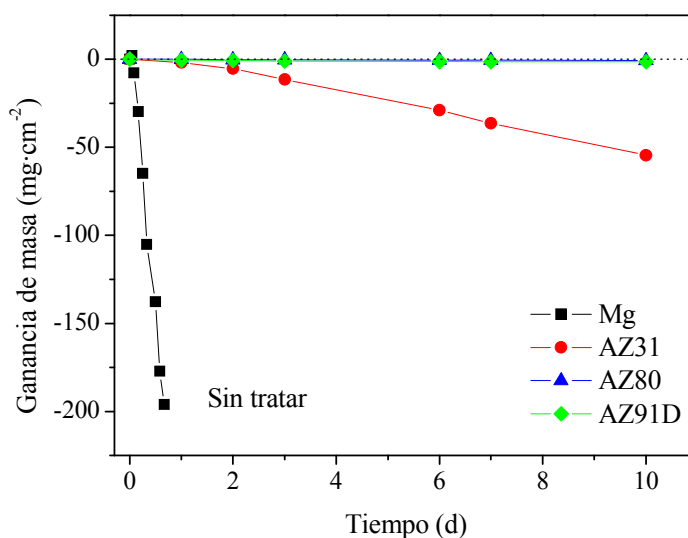


Figura 59. Variación en masa para los materiales de partida en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.

Todos los materiales exhiben cinéticas lineales de pérdida de masa asociada a la disolución de la matriz de magnesio. El Mg presenta la mayor pérdida de masa, disolviéndose completamente después de 24 horas de inmersión con una pérdida de masa de aproximadamente $196 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por otro lado la adición de aluminio aumenta notablemente la resistencia a la corrosión. Un 3% en masa de Al, en la aleación AZ31, reduce la pérdida de masa a $55,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ después de 10 días de inmersión. Para contenidos de Al del 8–9% en masa, en las aleaciones AZ80 y AZ91D, se reduce drásticamente la pérdida de masa a $0,75$ y $1,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente al final de los



10 días de ensayo, lo que indica una mayor estabilidad de las superficies de estas aleaciones en las condiciones ensayadas.

b) Influencia de los recubrimientos de Al y Al-11Si por proyección térmica

La Figura 60 muestra las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo de inmersión en 3,5% NaCl para cada tratamiento aplicado. Con objeto de evaluar mejor el efecto de los recubrimientos, se representan las curvas para cada material antes y después de modificarlo superficialmente con los tratamientos efectuados por proyección térmica con y sin posterior compactación en frío (Fig.61).

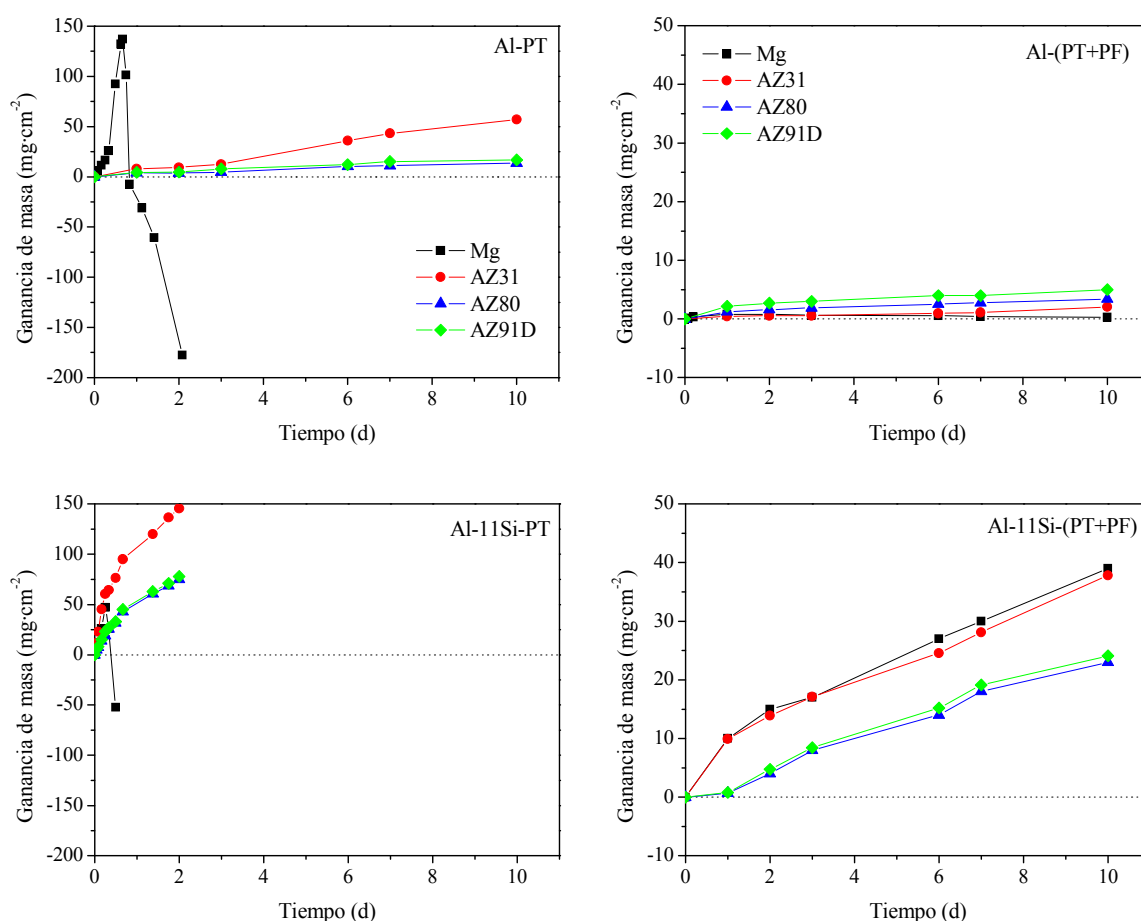


Figura 60. Variación en masa en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl de las aleaciones ensayadas para cada tratamientos superficial.



El Mg recubierto con Al por proyección térmica presenta un aumento significativo en la ganancia en masa durante las primeras horas de inmersión en la disolución 3,5% NaCl ($\sim 137 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), asociado posiblemente a la formación de una capa gruesa de productos de corrosión. Para tiempos superiores a 20 horas, los datos obtenidos muestran una drástica pérdida de masa, disolviéndose tras 2 días de inmersión, lo que sugiere que el recubrimiento no aísla por completo al sustrato del medio agresivo, pudiendo producirse fenómenos de corrosión en resquicio agravados por los pares galvánicos entre el Mg y el recubrimiento de Al. Por otra parte, para las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D con recubrimientos Al-PT, se observa ganancia en masa durante los 10 días de ensayo. La aleación AZ31 gana aproximadamente $55 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ después de 10 días y las aleaciones AZ80 y AZ91D muestran ganancias en masa de $\sim 15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, indicando que para este tipo de recubrimientos la naturaleza del sustrato desempeña un papel importante en el comportamiento a la corrosión.

La aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío de 32 MPa sobre los recubrimientos de Al obtenidos por proyección térmica reduce drásticamente la porosidad generando una capa estable de Al con baja rugosidad y alta adherencia con el sustrato. Por este motivo, los resultados gravimétricos para estos recubrimientos son prácticamente idénticos para todos los sustratos estudiados, independientemente de la composición y microestructura del material recubierto, mostrando valores de ganancia de masa de $0,5\text{--}4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT experimentan mayor ganancia en masa durante el ensayo de inmersión que en el caso de los recubrimientos Al-PT. La mayor dureza y rigidez de los polvos Al-11Si reduce en menor grado tanto la porosidad como el grado de adherencia entre partículas, originando mayor interconexión de poros, lo que facilita la penetración de la disolución salina, favoreciendo el ataque por corrosión con formación de productos de corrosión, probablemente óxidos de Al y Mg.

El elevado grado de ataque provoca el desprendimiento de los recubrimientos Al-11Si-PT después de 2 días de inmersión en solución salina. Este desprendimiento puede estar asociado a la formación de productos de corrosión en la intercara sustrato/recubrimiento, ya que no se observa excesivo deterioro en la superficie del

recubrimiento. En el caso del Mg debido tanto a su escasa resistencia a la corrosión como a la falta de homogeneidad y adherencia del recubrimiento se produce la completa disolución de la muestra después de 12 horas de inmersión en el medio agresivo.

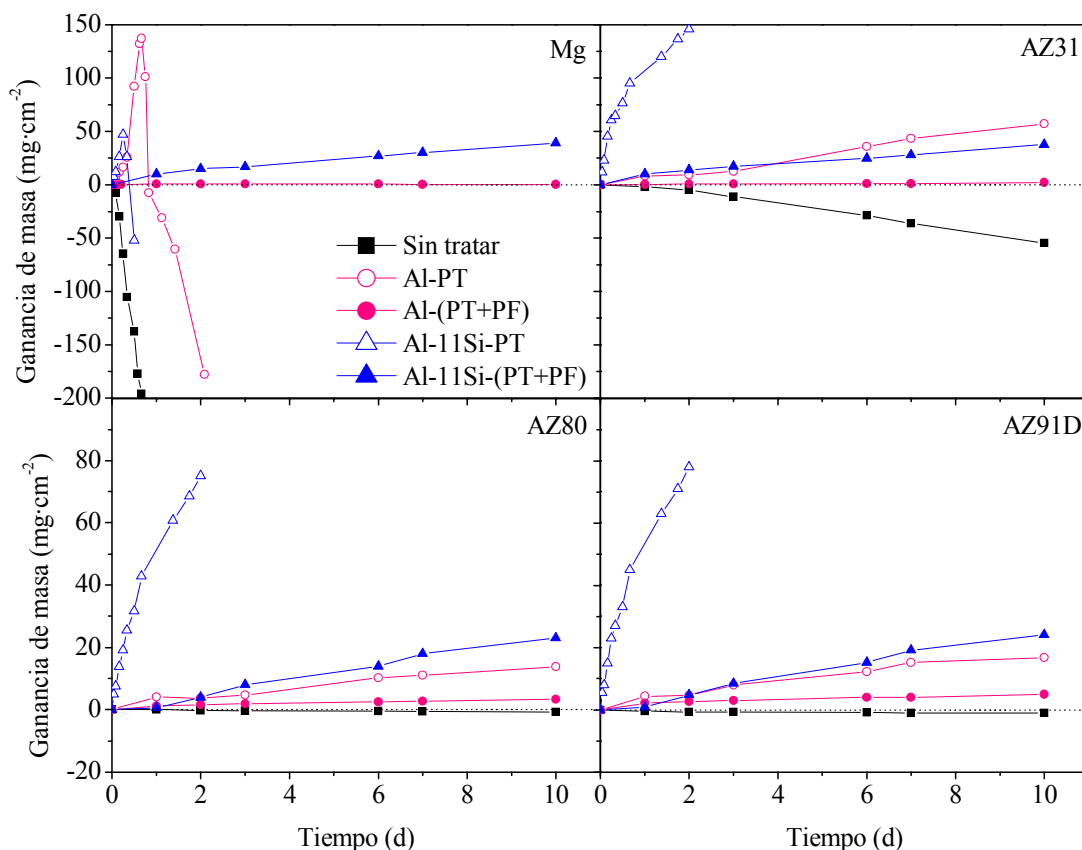


Figura 61. Variación en masa en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para cada material antes y después de los tratamientos de modificación superficial.

La consolidación de los recubrimientos Al-11Si mediante presión en frío da lugar a una disminución de los valores de ganancia de masa después de 10 días de inmersión (entre 24–38 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Lo que sugiere que la mejora en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) está asociada directamente con la disminución de la porosidad. No obstante, estos valores son superiores a los de los materiales con recubrimiento Al-(PT+PF) (0,5–4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) al presentar mayor porosidad aún después del tratamiento PF.

El peor comportamiento a la corrosión de los recubrimientos Al-11Si probablemente se asocia a una mayor resistencia a la deformación plástica respecto a los polvos de Al cuando se les aplica la misma presión en frío. Por tanto, la reducción del grado de porosidad es menor en los polvos Al-11Si que en los polvos de Al. Por lo que estos recubrimientos Al-11Si aplicados en las aleaciones de magnesio mediante proyección térmica y con posterior prensado en frío, requieren otro tipo de tratamiento que permita mejorar la resistencia a la corrosión en 3,5% NaCl comparable a la de los recubrimientos Al-PT.

c) Materiales con tratamiento superficial láser

La Figura 62 muestra las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico de inmersión en 3,5% NaCl para los materiales modificados superficialmente con tratamiento láser.

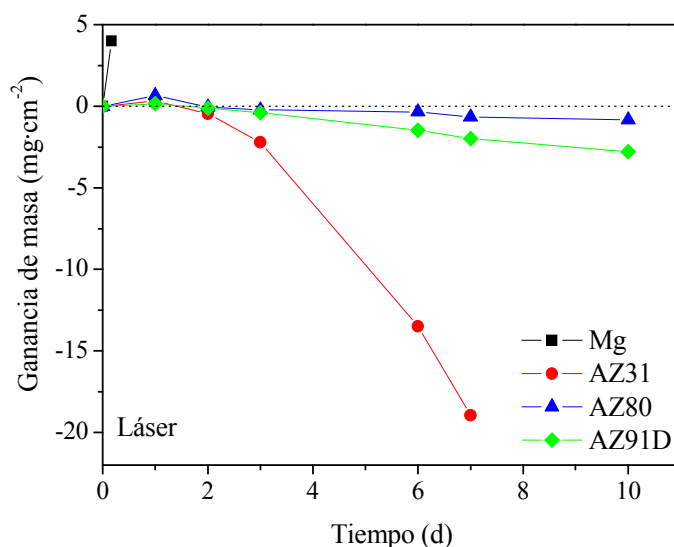


Figura 62. Variación en masa en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para cada material con tratamiento superficial láser.

Se observa cómo a excepción del Mg, que comienza a degradarse severamente a las 4 horas de inmersión con destrucción de la capa láser y formación de productos de



corrosión en su superficie, las tres aleaciones presentan el mismo comportamiento a tiempos cortos de inmersión. El comportamiento en el medio agresivo comienza con una ganancia en masa del orden de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, probablemente asociado con la formación de productos de corrosión en la superficie, y posteriormente presentan pérdidas de masa para tiempos superiores a 1 día. A partir del segundo día el trazado de las curvas varía para cada aleación, lo que indica que el medio agresivo entra en contacto con el sustrato y su microestructura y composición influyen en el comportamiento a la corrosión. A los 7 días se interrumpió el ensayo para la aleación AZ31 que mostraba ataque severo con degradación de la capa láser y pérdidas de masa de $19 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las aleaciones AZ80 y AZ91D muestran pérdidas de masa después de 10 días de $0,8$ y $2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente, que son similares a las observadas en los materiales sin tratar después de 10 días. Por tanto, a tiempos superiores a 2 días, como se puede observar en el diferente comportamiento a la corrosión de los materiales con el mismo tratamiento superficial, la capa láser no actúa como barrera efectiva frente al medio agresivo para estas condiciones de ensayo.

d) Leyes cinéticas

En la Tabla 14 se muestran las leyes cinéticas experimentales obtenidas para todos los materiales con los diferentes tratamientos durante su exposición al medio agresivo ajustadas a una expresión de tipo lineal $y = b \cdot t$, donde “y” representa la ganancia en masa en $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y “t” es el tiempo de inmersión en días. Los valores negativos de la constante cinética (b) se atribuyen a la disolución de la matriz de magnesio, mientras que los valores positivos de esta constante se asocian a la formación de productos de corrosión.

Con respecto a los materiales sin tratar, la adición del 8–9% Al reduce cuatro órdenes de magnitud la constante cinética con respecto al Mg, y dos órdenes de magnitud con respecto a la aleación AZ31. Por tanto, el Mg y la aleación AZ31 manifiestan muy baja resistencia a la corrosión en agua de mar mientras que las aleaciones AZ80 y AZ91D presentan moderada resistencia a la corrosión después de 10 días de inmersión [83,104,323].



Tabla 14. Leyes cinéticas experimentales obtenidas a partir de los ensayos gravimétricos de inmersión en NaCl 3,5% para todos los materiales en función del recubrimiento aplicado.

Material		Ley Cinética: $y = bt$ [y (mg·cm ⁻²); t (d)]		r^2
Mg (99,9%)	Sin tratar	$y = -314,7t$	$0 \leq t \leq 0,7$	0,99
	Al-PT	$y = 217,6t$	$0 \leq t \leq 0,7$	0,97
		$y = -175,0t$	$0,7 \leq t \leq 2$	0,96
	Al-(PT+PF)	$y = 0,4t$	$0 \leq t \leq 10$	0,97
	Al-11Si-PT	$y = 183,5t$	$0 \leq t \leq 0,25$	0,99
		$y = -407,1t$	$0,25 \leq t \leq 0,5$	0,98
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 3,6t$	$0 \leq t \leq 10$	0,98
AZ31	Láser	$y = 24,2t$	$0 \leq t \leq 0,16$	1
	Sin tratar	$y = -5,7t$	$0 \leq t \leq 10$	0,99
	Al-PT	$y = 5,9t$	$0 \leq t \leq 10$	0,99
	Al-(PT+PF)	$y = 0,4t$	$0 \leq t \leq 10$	0,97
	Al-11Si-PT	$y = 64,7t$	$0 \leq t \leq 2$	0,94
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 3,4t$	$0 \leq t \leq 10$	0,98
	Láser	$y = -3,7t$	$2 \leq t \leq 7$	0,98
AZ80	Sin tratar	$y = -0,07t$	$0 \leq t \leq 10$	0,98
	Al-PT	$y = 1,3t$	$0 \leq t \leq 10$	0,98
	Al-(PT+PF)	$y = 0,2t$	$0 \leq t \leq 10$	0,96
	Al-11Si-PT	$y = 35,9t$	$0 \leq t \leq 2$	0,98
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 2,4t$	$0 \leq t \leq 10$	0,99
	Láser	$y = -0,09t$	$2 \leq t \leq 10$	0,97
AZ91D	Sin tratar	$y = -0,13t$	$0 \leq t \leq 10$	0,98
	Al-PT	$y = 1,7t$	$0 \leq t \leq 10$	0,98
	Al-(PT+PF)	$y = 0,3t$	$0 \leq t \leq 10$	0,96
	Al-11Si-PT	$y = 36,9t$	$0 \leq t \leq 2$	0,98
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 2,5t$	$0 \leq t \leq 10$	0,99
	Láser	$y = -0,3t$	$2 \leq t \leq 10$	0,99



Los materiales con recubrimientos tanto de Al-PT como Al-11Si-PT presentan constantes cinéticas superiores a la de los materiales sin tratamiento superficial. En el caso de los recubrimientos Al-PT estas velocidades de corrosión son, para las aleaciones AZ80 y AZ91D, un orden de magnitud superior que las mismas aleaciones sin tratar y prácticamente similar para el caso del Mg y la aleación AZ31, mientras que para los materiales con recubrimiento Al-11Si-PT las constantes cinéticas son mucho más elevadas y se sitúan alrededor de los tres órdenes de magnitud superiores con respecto a las aleaciones AZ80 y AZ91D sin tratar, un orden de magnitud para la aleación AZ31 y del mismo orden para el Mg sin tratar.

Si se comparan ambos recubrimientos realizados sobre las aleaciones de Mg, se observa que el recubrimiento de Al-PT muestra leyes cinéticas un orden de magnitud inferior al recubrimiento Al-11Si-PT probablemente debido al menor grado de porosidad que presentan estos recubrimientos de Al.

De acuerdo con las leyes cinéticas obtenidas, para todos los recubrimientos Al-11Si-(PT+PF), se puede observar en la tabla que, para 1 día todos los sustratos presentan menores velocidades de corrosión ($\sim 2,5\text{--}3,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) comparados con los datos obtenidos para los recubrimientos Al-11Si-PT ($36\text{--}184 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) (Tabla 14). Además, las velocidades de corrosión son muy similares y prácticamente independientes de la composición del sustrato, lo que sugiere tanto un menor grado de porosidad como la dificultad en el acceso de las especies del electrolito hacia el sustrato de magnesio. No obstante, estos valores de velocidad de corrosión siguen siendo elevados en comparación con los recubrimientos Al-(PT+PF), que presentan constantes cinéticas parecidas para todos los materiales y con valores muy bajos ($0,2\text{--}0,4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$), lo que indica que este recubrimiento es más estable y resistente a la corrosión. Resultados similares se han observado en la bibliografía [321,324–326].

Las velocidades de corrosión observadas para los materiales con tratamiento superficial láser son del mismo orden de magnitud que las obtenidas para los materiales sin tratar, excepto para el Mg, lo que indica que contrariamente a lo que se esperaba, este tipo de recubrimientos no aporta suficiente protección a los sustratos en el medio ensayado. Este comportamiento también ha sido observado por otros autores. Dubé y col. [318]



vieron que no aumenta la resistencia a la corrosión en aleaciones AZ91D y AM60B con tratamiento superficial con láser de Nd:YAG sumergidas en una solución 5% NaCl a 25 °C durante 8 días y con un espesor de capa láser de 100–200 μm , a pesar de que sí se consigue un afino de la microestructura y un enriquecimiento en Al en la capa láser. No obstante no siempre ocurre así, por ejemplo, Abbas [285] utilizando un láser de onda continua de CO_2 sobre las aleaciones AZ31, AZ61 y WE43 inmersas en solución 5% NaCl a 20 °C durante 10 días y con espesores de capa láser de 1 mm, observó la reducción de pérdidas de masa en un 30, 66 y 87% respectivamente tras el tratamiento láser. Koutsomichalis [291] observó que el comportamiento a la corrosión de la aleación AZ31B en solución 0,5M NaCl hasta 17 horas mejoraba tras fundir la superficie de la aleación con láser excímero KrF, similar al utilizado en este estudio, aunque con una capa láser de mayor espesor (30 μm). Este mismo láser excímero también lo utilizó Guo [280] para hacer estudios sobre la aleación WE43 con una capa láser de 1,5–2 μm e inmersa en 3,5% NaCl durante 4 horas, observando la mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación debido al tratamiento láser. Por tanto, probablemente la fina capa (5–10 μm) de fusión láser conseguida y los parámetros láser utilizados en este estudio, no es suficiente para aportar protección frente a la corrosión a los sustratos de magnesio en condiciones tan agresivas y a tiempos largos.

A partir de las curvas de variación de masa como de los datos cinéticos obtenidos, se pone de manifiesto que tanto los recubrimientos de Al como los de Al–11Si efectuados por proyección térmica, presentan una morfología porosa que no aporta suficiente protección a las aleaciones ensayadas. Mientras que la aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío sobre los recubrimientos de Al como medio de sellado de los poros y mejora de la adherencia, supone una significativa mejora en el comportamiento a la corrosión ya que retarda o inhibe la penetración del medio salino y el ataque del sustrato, disminuyendo considerablemente la velocidad de corrosión del material. Por su parte, el tratamiento superficial con láser retrasa la degradación de los sustratos de magnesio para la aleación AZ31 y el Mg metal pero no impide el avance por corrosión de las muestras. En el caso del Mg, la menor cristalinidad de la capa láser podría justificar su mejor comportamiento a la corrosión, mientras que para la aleación AZ31, su mejora con tratamiento láser podría deberse a la redistribución de las partículas Al–Mn, impidiendo su actuación como cátodos.

4.2.2. Medidas electroquímicas de corriente continua

a) Influencia del contenido en Al en los materiales base

Con el fin de obtener más información acerca del mecanismo de corrosión de los materiales estudiados, los ensayos gravimétricos se complementaron con medidas electroquímicas de polarización cíclica.

La Figura 63 muestra el comportamiento electroquímico de los materiales sin tratar después de una hora de inmersión en una solución 3,5% NaCl. Comparando el trazado de las curvas de polarización del Mg y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D se observa que el potencial de corrosión (E_{corr}) se ennoblesce en los tres casos y las curvas se desplazan hacia valores menores de densidad de corriente (i_{corr}) a medida que aumenta el contenido de Al en la aleación. Esta tendencia se observa más claramente al comparar los valores de i_{corr} , que disminuyen con el contenido de Al aproximadamente de $4 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para el Mg metal hasta $2 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para las aleaciones con concentraciones de 8–9% Al (AZ80 y AZ91D).

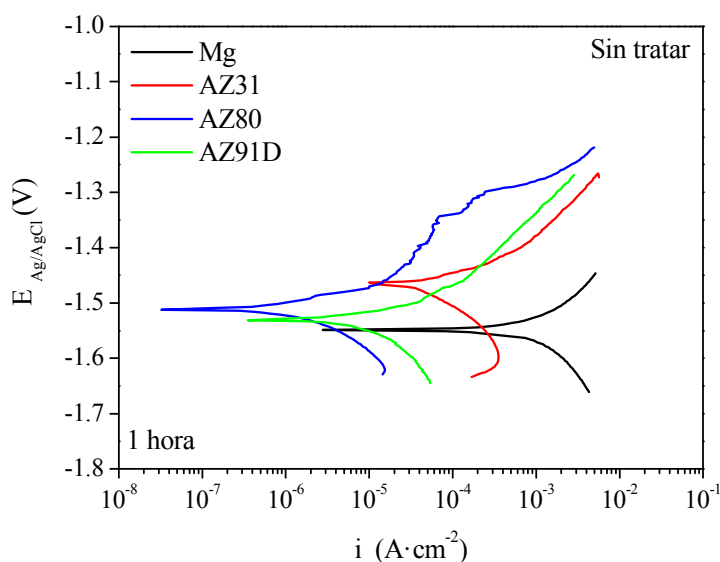


Figura 63. Curvas de polarización lineal para todos los materiales sin tratamiento expuestos durante 1 hora en solución 3,5% NaCl.



Estos resultados están de acuerdo con la mayoría de autores [50,92,93], los cuales afirman que cuanto mayor es el contenido de Al en las aleaciones de magnesio, mejor comportamiento electroquímico y mayor resistencia a la corrosión. No obstante, a pesar de que la aleación AZ80 tiene menor contenido de Al que la aleación AZ91D, presenta mejor comportamiento electroquímico, sugiriendo este hecho que el comportamiento a la corrosión puede estar influenciado por la microestructura de las aleaciones.

Por otra parte, no se detectan variaciones en la curva anódica que determinan el potencial de nucleación de picaduras, probablemente debido a que el potencial de picadura (E_{pic}) esté muy cercano al potencial de corrosión (E_{corr}) y consecuentemente cabría esperar que estas aleaciones sufran corrosión por picadura inmediatamente después de su inmersión en el medio agresivo al potencial de circuito abierto. Sin embargo, la pendiente de la rama catódica, y por tanto el crecimiento de productos de corrosión en la superficie de los materiales es demasiado elevado, lo que sugiere corrosión generalizada como el principal mecanismo de corrosión.

b) Materiales con recubrimientos de Al y Al-11Si por proyección térmica

La Figura 64 muestra las curvas de polarización después de 1 hora de inmersión en 3,5% NaCl para los materiales con recubrimientos Al y Al-11Si. Las curvas obtenidas para los materiales con recubrimiento de Al-PT (Fig.64a) muestran un ligero efecto del sustrato, probablemente debido a la elevada porosidad de los recubrimientos. Así al aumentar el contenido de Al en la aleación, las curvas se desplazan hacia valores de E_{corr} más nobles.

Los valores de los potenciales de corrosión de los materiales sin tratar varían desde -1,46 a -1,55 V y estos potenciales se desplazan hacia valores más nobles después de la deposición de los recubrimientos Al-PT ($E_{corr} = -1,30/-1,35$ V) debido a la mayor nobleza del aluminio en comparación con el magnesio.

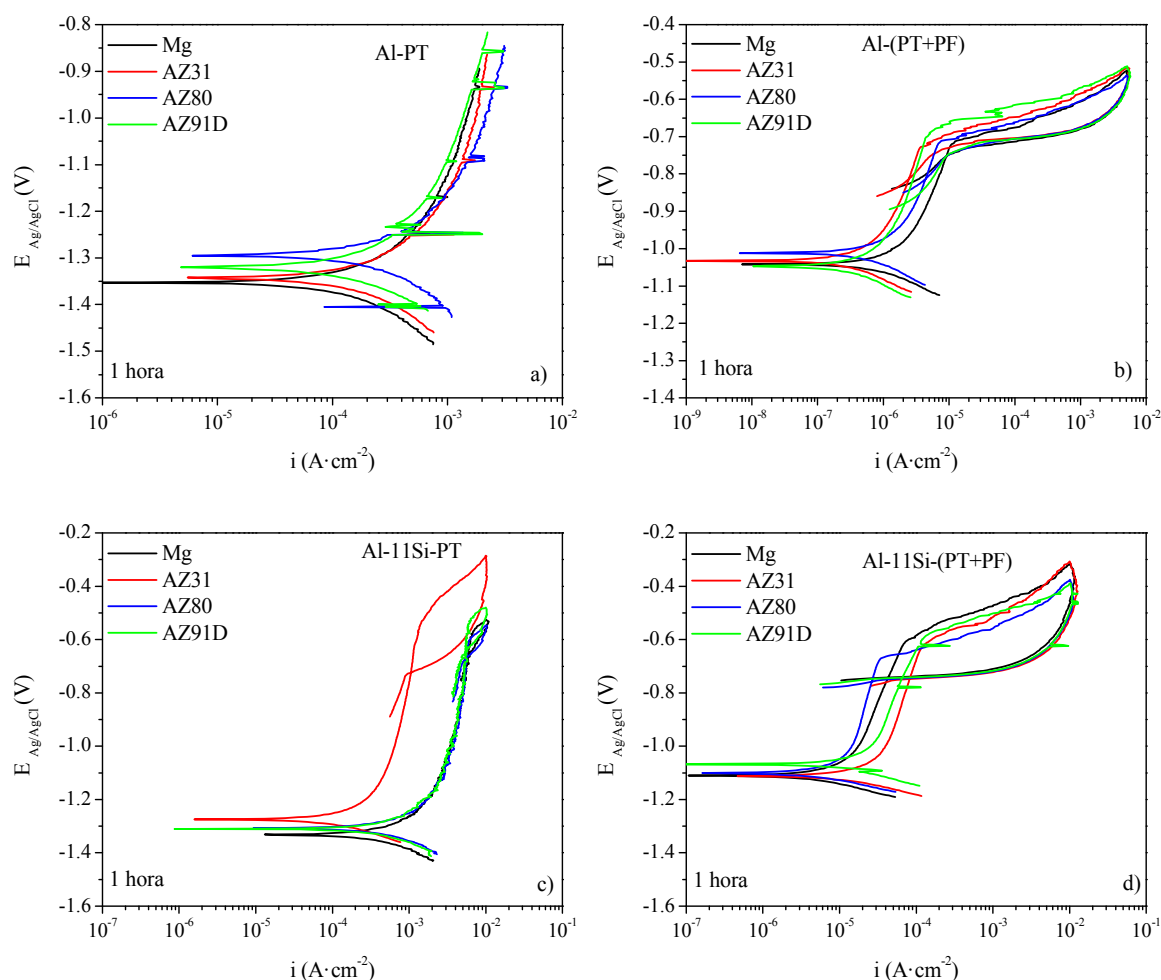


Figura 64. Curvas de polarización cíclica para todos los materiales expuestos durante 7 días en solución 3,5% NaCl en función del tratamiento aplicado: (a) Al-PT, (b) Al-(PT+PF), (c) Al-11Si-PT, (d) Al-11Si-(PT+PF).

La consolidación de los recubrimientos Al-PT con aplicación de presión en frío muestra curvas de polarización prácticamente superpuestas para todos los materiales (Fig.64b), lo que indica que no hay influencia significativa de los sustratos y el recubrimiento actúa como barrera eficaz frente al medio agresivo. Las curvas se desplazan a valores más nobles de E_{corr} (-1 V) y menor densidad de corriente ($i_{corr} = 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$). Además se observa una región de pasividad de aproximadamente 500 mV entre el E_{corr} y el E_{pic} situado a -0,60 V. Estos resultados son similares a los obtenidos para recubrimientos de Al efectuados por PT sobre otras aleaciones de magnesio. Por ejemplo, Wei [250] y Chiu [162] observaron valores de i_{corr} del mismo orden para la aleación AZ31 con



recubrimientos de Al efectuados por proyección con arco y prensados en caliente durante la inmersión en una solución 3,5% NaCl.

Las curvas de polarización obtenidas para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT (Fig.64c) muestran un comportamiento electroquímico similar para el Mg y las aleaciones AZ80 y AZ91D y un desplazamiento hacia potenciales más nobles para la aleación AZ31. Los valores obtenidos para los E_{corr} se sitúan a $-1,27/-1,33$ V y los valores de densidad de corriente son mayores que los obtenidos en los recubrimientos Al-PT probablemente debido a la mayor porosidad de los recubrimientos Al-11Si-PT que facilita el contacto del electrolito con los sustratos.

Tras un posterior tratamiento de sellado mediante aplicación de presión en frío se obtienen curvas de polarización con mejor comportamiento a la corrosión y muy similares para todos los materiales (Fig.64d), con valores de $E_{\text{corr}} \approx -1,1$ V y $i_{\text{corr}} \approx 10^{-4}$ A·cm⁻² que coinciden con los observados para aleaciones Al-Si [327]. Es significativa la existencia de una región de pasividad de ~ 500 mV y la localización del potencial de repasivación (E_r) en todos los materiales aproximadamente a $-0,7$ V, con diferencias entre E_r y E_{corr} positivas, lo que indica que las muestras presentan tendencia a la repasivación.

c) Materiales con tratamiento superficial láser

Mediante modificación superficial de las muestras con tratamiento láser, las curvas de polarización obtenidas después de 1 hora en 3,5% NaCl (Fig.65) presentan valores de E_{corr} más activos que los materiales sin tratar pero se desplazan hacia valores menores de i_{corr} . El hecho de que estas muestras presenten valores de E_{corr} más bajos ($-1,87/-1,57$ V a 1 hora de inmersión) puede ser debido a una mayor homogeneidad de la superficie al disminuir las fases intermetálicas dentro de la capa fundida [328]. Los valores de i_{corr} observados para las aleaciones de Mg son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para los materiales con recubrimientos Al-(PT+PF) pero 2 órdenes de magnitud inferior respecto a los materiales sin tratar y con recubrimientos PT y 1 orden de magnitud inferior que los recubrimientos Al-11Si-(PT+PF). Además un enriquecimiento en aluminio tras la fusión láser proporciona propiedades pasivas a la

película fundida [329]. Así mismo se observa un intervalo de pasividad de 100–200 mV.

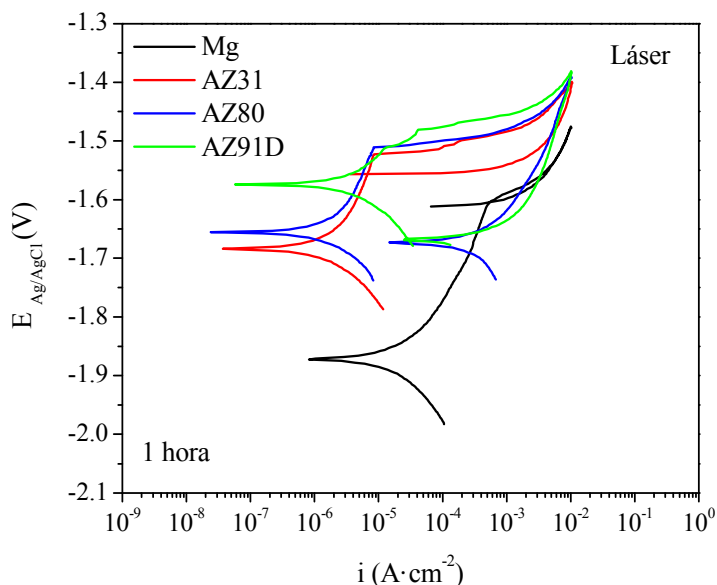


Figura 65. Curvas de polarización cíclica para todos los materiales con fusión superficial láser expuestos durante 1 hora en solución 3,5% NaCl.

Se obtiene una mayor resistencia a la corrosión del Mg con tratamiento láser debido a que este tratamiento afina el tamaño de grano respecto al Mg sin tratar. También se consigue una mejora en la resistencia a la corrosión respecto del Mg con recubrimientos Al-PT y Al-11Si-PT (con gran porosidad), pero el tratamiento láser sobre el Mg no es equiparable a los recubrimientos de Al y Al-11Si con PT+PF, con gran resistencia a la corrosión.

El diferente trazado de las curvas para las aleaciones de Mg es función tanto del contenido en Al en la capa láser como de la posibilidad de que la solución salina haya contactado con los sustratos de magnesio. La resistencia a la corrosión en las aleaciones tratadas con láser no sólo aumenta porque no existen fases intermetálicas catódicas frente a la matriz de Mg, sino también por la extensión de la solubilidad en estado sólido. El E_{pic} aumenta con el aumento en Al (~ un 10% atómico) en el intervalo donde la solución sólida de Al en Mg se obtiene por solidificación rápida [330]. Un E_{pic} más noble significa una mayor dificultad para que se origine corrosión localizada [98].

Makar y Kruger [58] mostraron que más de un 10% de Al en solución sólida favorece la formación de capas pasivas, lo cual mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg por solidificación rápida. Ambos autores, también muestran que la velocidad de repasivación y la resistencia al ataque localizado aumenta con el contenido de Al en solución sólida [57]. En este caso la fusión láser provoca un aumento de la solubilidad del Al en Mg de modo que, la solidificación rápida no permite su segregación, mejorando así la resistencia a la corrosión.

d) Comparación de los tratamientos

La Figura 66 muestra claramente el efecto de los tratamientos superficiales realizados sobre los materiales sin tratar después de 1 hora de inmersión en 3,5% NaCl.

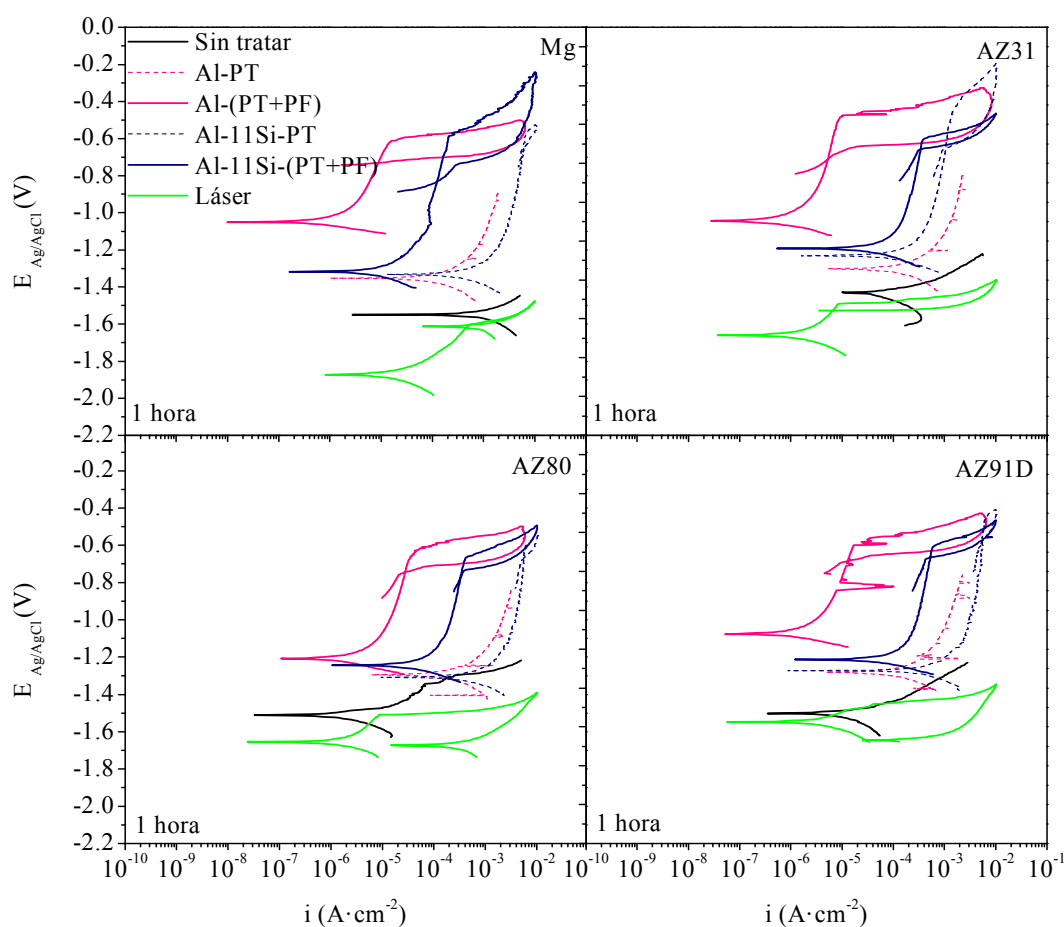


Figura 66. Curvas de polarización cíclica para todos los materiales en función de los tratamientos de modificación superficial.



El tratamiento que proporciona la mayor protección a los sustratos de Mg es el recubrimiento Al-(PT+PF) tal y como se observa en los valores más nobles del potencial de corrosión y en los menores valores de densidad de corriente (curvas desplazadas hacia la izquierda) que son aproximadamente 3 órdenes de magnitud inferiores a los valores obtenidos para el Mg metal y 1 orden inferior a la aleación AZ80 sin tratamiento. Los tratamientos que proporcionan la menor protección son los recubrimientos Al-11Si-PT debido a la gran porosidad que presentan, lo que favorece la entrada del medio agresivo hacia los sustratos incluso a bajos tiempos de exposición.

e) Influencia del tiempo de inmersión

La Tabla 15 muestra la influencia del tiempo de inmersión y de los tratamientos de modificación superficial mediante la determinación de la resistencia de polarización (R_p) a partir de las curvas de polarización representadas en las Figuras 67–70.

En general, a medida que aumenta el tiempo de inmersión las curvas de polarización de los materiales sin tratar se desplazan a mayores densidades de corriente, lo que sugiere que la formación de productos de corrosión no impide el progreso del ataque por corrosión.

El Mg presenta unos valores de R_p de $24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y la adición de aluminio aumenta estos valores hasta $5293 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la aleación AZ80 después de 1 hora de inmersión en la disolución salina. Un aumento del tiempo de inmersión produce la disolución del Mg y la reducción de los valores de R_p en un orden de magnitud para las aleaciones AZ80 y AZ91D.



Tabla 15. Variación de la R_p en función del tiempo de inmersión y del tratamiento superficial para las aleaciones ensayadas.

	Material	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$			
		0,042 d	1 d	3 d	7 d
Mg (99,9%)	Sin tratar	24	35	–	–
	Al-PT	216	106	–	–
	Al-(PT+PF)	16000	24000	110000	110000
	Al-11Si-PT	420	130	–	–
	Al-11Si-(PT+PF)	200	1600	2500	3300
	Láser	440	2100	–	–
AZ31	Sin tratar	349	316	242	114
	Al-PT	174	711	294	178
	Al-(PT+PF)	27000	65000	120000	120000
	Al-11Si-PT	194	139	82	68
	Al-11Si-(PT+PF)	500	1400	2900	3100
	Láser	900	510	–	130
AZ80	Sin tratar	5293	2965	2122	296
	Al-PT	184	1043	440	383
	Al-(PT+PF)	14000	53000	60000	90000
	Al-11Si-PT	52	63	104	467
	Al-11Si-(PT+PF)	500	1900	4100	4600
	Láser	2700	1600	–	2100
AZ91D	Sin tratar	1305	886	312	161
	Al-PT	180	887	409	323
	Al-(PT+PF)	15000	50000	73000	92000
	Al-11Si-PT	56	129	945	960
	Al-11Si-(PT+PF)	300	1800	4500	4800
	Láser	1100	740	–	290

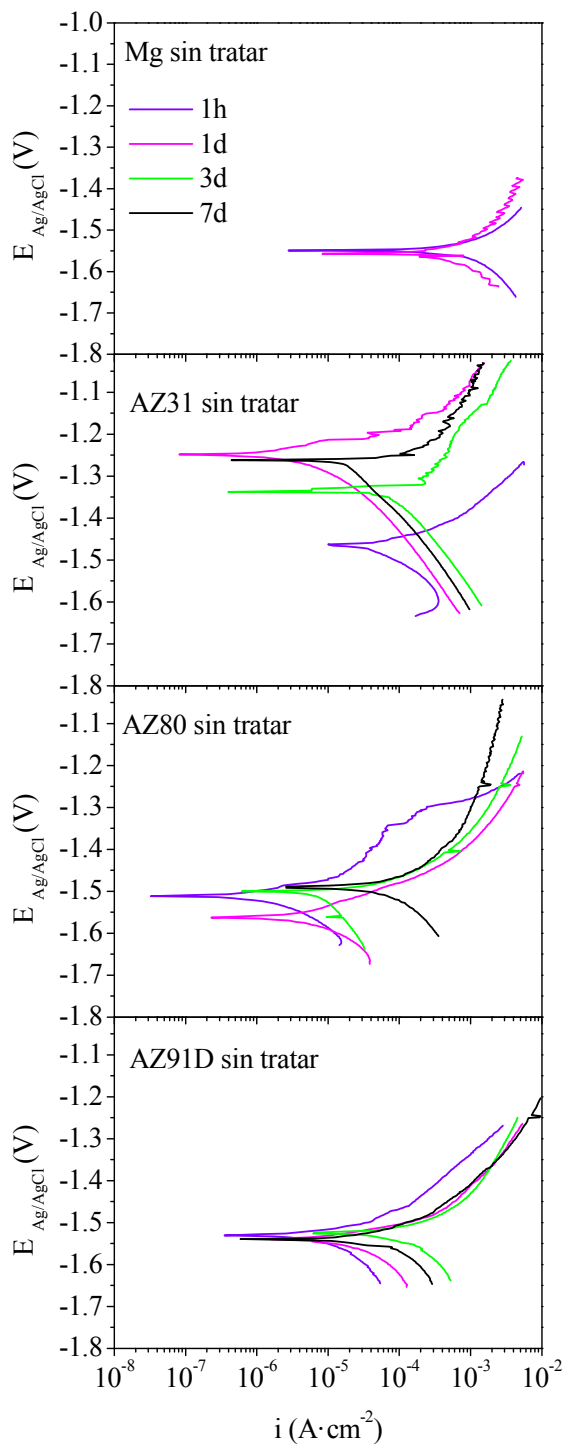


Figura 67. Curvas de polarización para todos los materiales sin tratar en función del tiempo de inmersión.

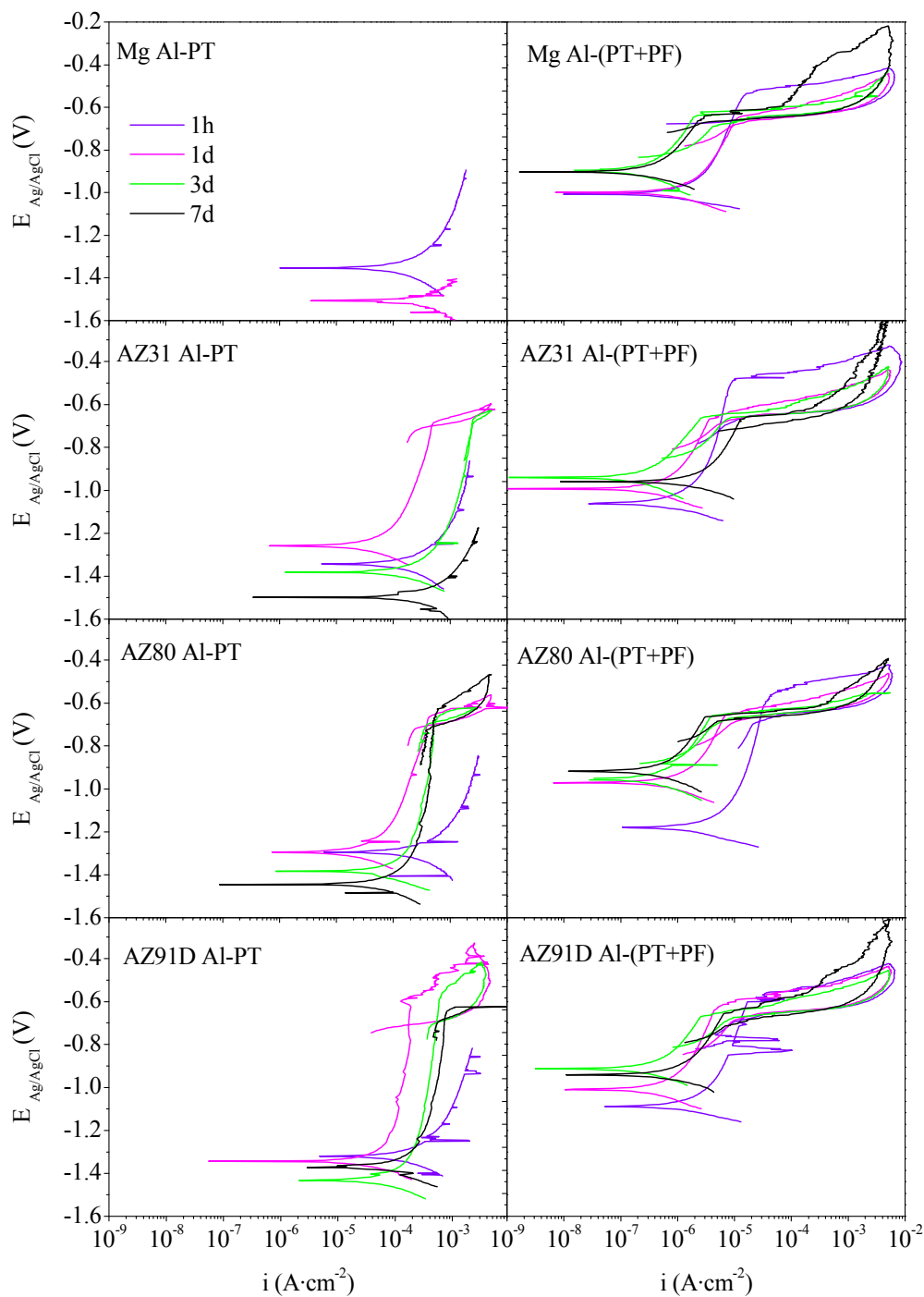


Figura 68. Curvas de polarización cíclica para todos los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) en función del tiempo de inmersión.

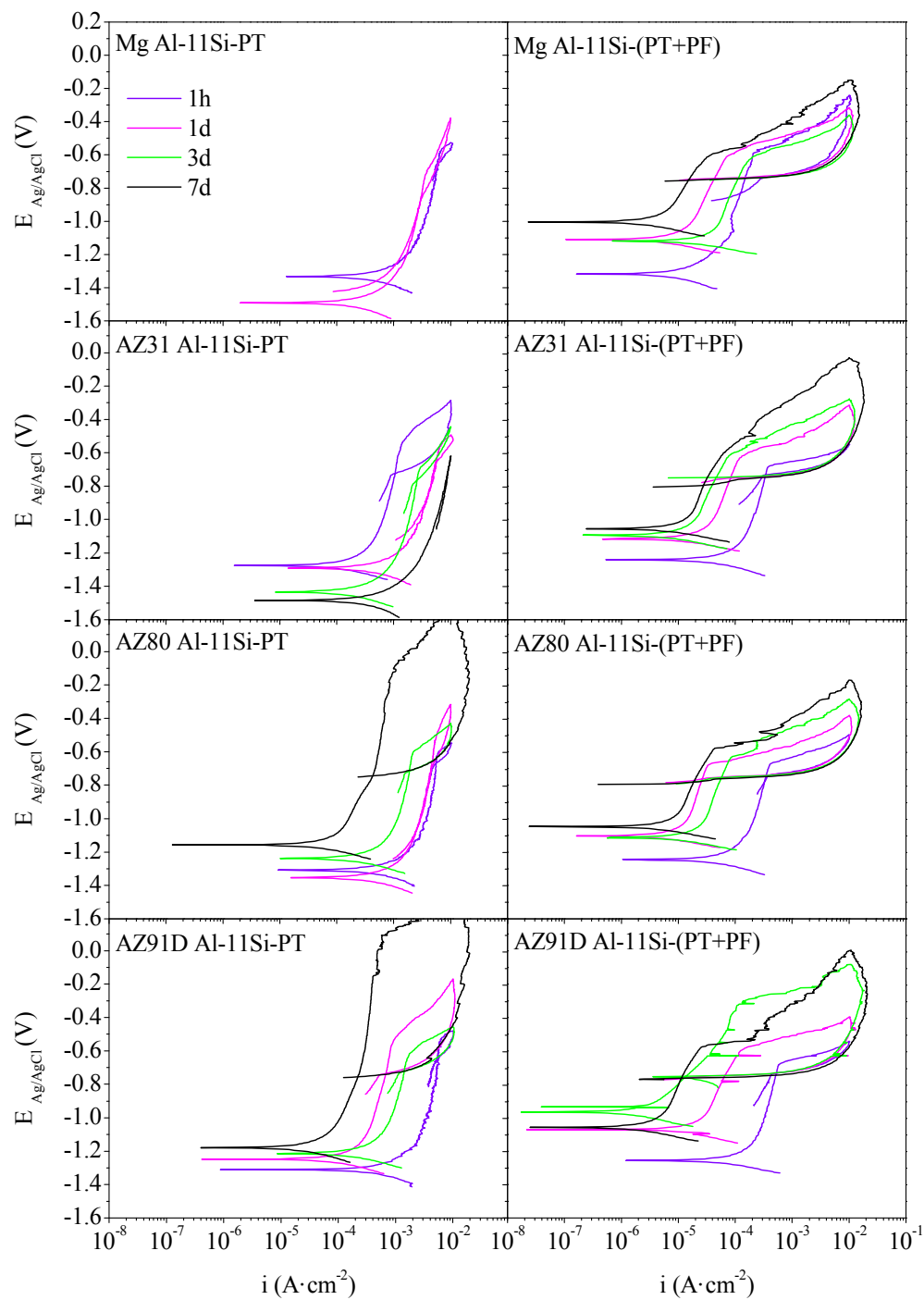


Figura 69. Curvas de polarización cíclica para todos los materiales con recubrimientos *Al-11Si-(PT+PF)* en función del tiempo de inmersión.

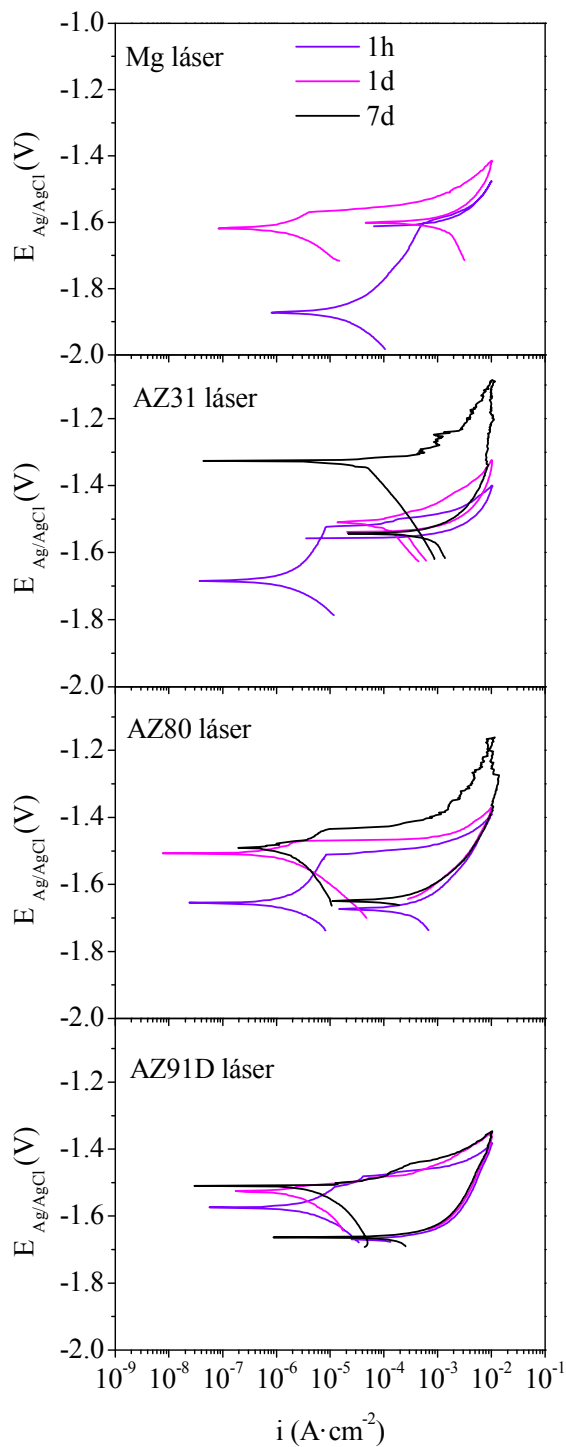


Figura 70. Curvas de polarización cíclica para todos los materiales con tratamiento superficial láser en función del tiempo de inmersión.



La modificación superficial mediante aplicación de un recubrimiento Al-PT aumenta el valor de R_p durante el primer día de inmersión, excepto para el Mg, probablemente debido a la nucleación y crecimiento de una capa de productos de corrosión de Al y Mg. Después de este primer día de inmersión el electrolito penetra a través de los poros del recubrimiento hasta el sustrato y los valores de R_p disminuyen con el tiempo de inmersión. Por otro lado, las curvas de los materiales con recubrimientos Al-(PT+PF) no se ven afectadas por la composición de las aleaciones de magnesio que permanecen prácticamente invariables durante los 7 días de ensayo. Con el aumento del tiempo las curvas presentan mejor comportamiento electroquímico, desplazándose a valores más nobles de E_{corr} y menores densidades de corriente, además los valores de R_p aumentan desde $1,4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 1 hora de inmersión hasta $1,2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de 7 días, probablemente debido a la formación de una capa estable y protectora de óxidos de Al sobre sus superficies.

Los valores de R_p para el Mg y la aleación AZ31 con recubrimientos Al-11Si-PT disminuyen con el tiempo de inmersión, mientras que para las aleaciones AZ80 y AZ91D aumentan con el tiempo probablemente debido a un significativo efecto de los sustratos. La elevada porosidad del recubrimiento permite la entrada del electrolito hacia el sustrato de Mg, observándose el efecto positivo del Al en la resistencia a la corrosión. La consolidación de estos recubrimientos mediante la aplicación de presión en frío genera superficies más estables y homogéneas que presentan valores de R_p similares para todos los materiales recubiertos y que aumentan ligeramente con el tiempo de igual forma a como ocurría con los recubrimientos Al-(PT+PF). Después de 7 días de inmersión, los valores de R_p para las muestras con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) se sitúan en $0,2 \times 10^3 - 4,8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ que son 1 orden de magnitud superior que los materiales sin tratar y con recubrimientos Al-11Si-PT.

En cuanto al tratamiento láser, para tiempos de inmersión iniciales se mejora la resistencia a la corrosión localizada de los materiales, los cuales muestran un intervalo de pasividad ($E_{pic} - E_{corr}$) de aproximadamente 100–200 mV y los valores de i_{corr} se mejoran en 1 orden de magnitud respecto a los materiales sin tratar a 1 hora de ensayo. Este comportamiento de repasivación a tiempos bajos es típico de materiales con fusión superficial láser, tal y como han observado Viejo y col. [331,332] en materiales



compuestos de matriz de Al con tratamiento láser y Coy [315] en la aleación AZ91D con tratamiento láser.

Además para el Mg y la aleación AZ31 tratados con láser, en las curvas de vuelta obtenidas, se observa que el E_r está cercano al E_{pic} y las diferencias entre E_r y E_{corr} son positivas, lo que indica que las muestras presentan propiedades de repasivación. Para mayores tiempos de inmersión la resistencia a la corrosión localizada disminuye y después de 7 días la región de pasivación que viene dada por la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$ se hace menor y los valores de R_p disminuyen con el tiempo. Esto probablemente se deba al comienzo de la degradación de la capa láser de espesor muy fino (5–10 μm).

En la aleación AZ31 con tratamiento láser se observa que a tiempos largos, 7 días, la curva se desplaza a mayores densidades de corriente y potenciales más nobles, probablemente debido al contacto de la solución con el sustrato por la rotura de la capa láser. Mientras que en las aleaciones AZ80 y AZ91D la resistencia a la corrosión disminuye con el tiempo de forma menos brusca debido a la mayor resistencia a la corrosión de los sustratos de Mg de estas dos aleaciones.

En este caso no se realizaron los ensayos a 3 días, al haberse comprobado en los estudios anteriores que los valores a 3 días de ensayo se encontraban entre 1 y 7 días en todos los casos.

En cuanto a los valores del potencial de corrosión, en la Figura 71 se muestra su evolución en función del tiempo de inmersión para los materiales con los distintos tratamientos superficiales.

Para los materiales sin ningún tratamiento superficial el E_{corr} permanece prácticamente constante con el tiempo lo que sugiere que se está formando una capa de corrosión no suficientemente protectora como para retrasar el avance de la corrosión en estas condiciones de ensayo. Los materiales recubiertos con polvos de Al y de Al–11Si por PT muestran valores que disminuyen con el tiempo, probablemente debido a la penetración del electrolito a través de la estructura porosa del recubrimiento favoreciendo el contacto con la matriz de magnesio que tiene un comportamiento más

activo que el aluminio de los recubrimientos. Como excepción en las aleaciones AZ80 y AZ91D con recubrimientos Al-11Si-PT, los valores de E_{corr} aumentan, probablemente debido a la mayor resistencia a la corrosión de las aleaciones, debido a la influencia de la fase β en la microestructura. Cuando estos recubrimientos PT se consolidan por aplicación de presión en frío, los valores de E_{corr} se ennoblecen adquiriendo valores correspondientes al Al puro [333] y que aumentan con el tiempo de inmersión debido a la formación de una capa estable de productos de corrosión.

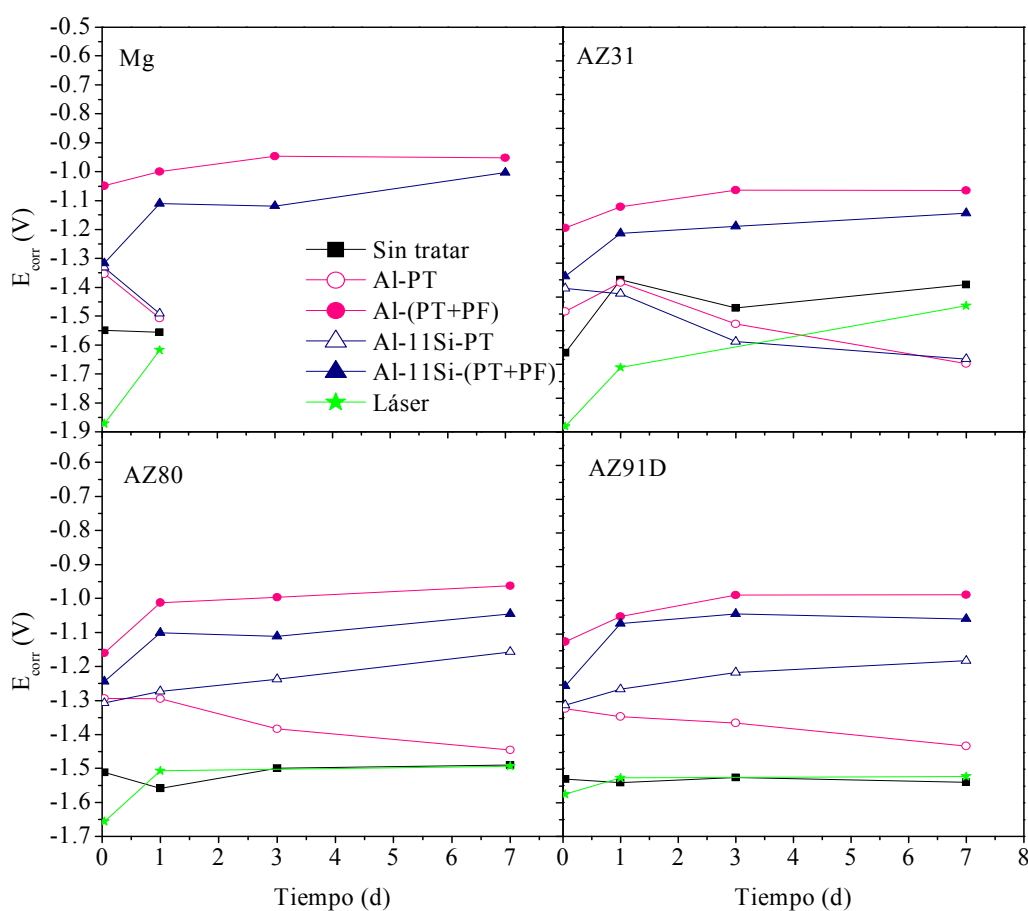


Figura 71. Evolución del E_{corr} en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para cada material con todos los tratamientos superficiales aplicados.

En cuanto a los resultados obtenidos para las superficies tratadas con láser, se observa inicialmente valores del E_{corr} menores a los de los materiales sin tratar, debido a una homogeneización de la superficie y disminución de fases catódicas a consecuencia de

una fusión–solidificación de las fases tras el tratamiento láser. No obstante estos valores se igualan a los de los materiales sin tratar para tiempos superiores a 1 día, probablemente debido a la destrucción parcial de la capa láser, de espesor muy fino, y al contacto del electrolito con los sustratos.

Según muestra la Figura 72 es posible estudiar la influencia de los tratamientos de modificación superficial mediante la determinación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) a partir de las curvas de polarización a 7 días de inmersión. Los mayores valores de V_{corr} se observan para los materiales sin tratar, con valores de $22 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para la aleación AZ31 y entorno a $5 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D después de 7 días en 3,5% NaCl.

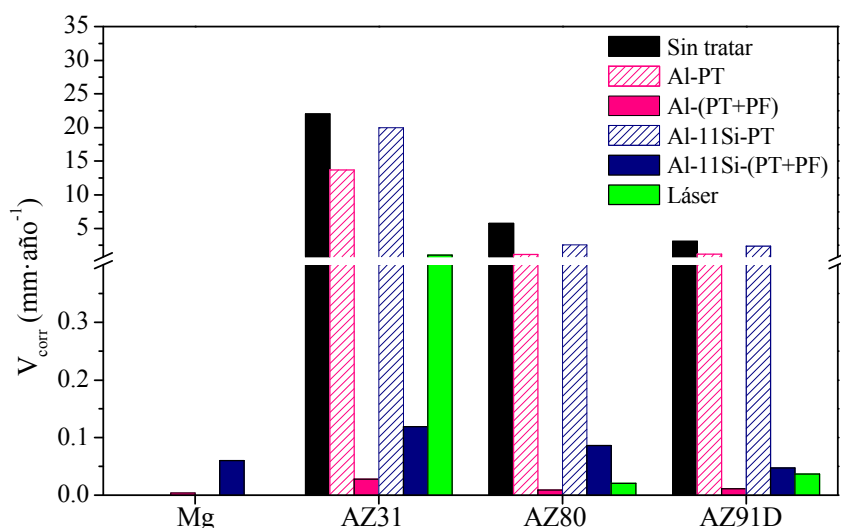


Figura 72. Velocidad de corrosión de los materiales en función del tratamiento de modificación superficial después de 7 días en 3,5% NaCl.

La modificación superficial por aplicación de recubrimientos Al–PT disminuye ligeramente las velocidades de corrosión de los materiales sin tratar situándolas en $\sim 14 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para la aleación AZ31 y $1 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D mientras que este valor es superior y se sitúa en $\sim 20 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para la aleación AZ31 y $3 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D con recubrimientos Al–11Si–PT. La consolidación de los recubrimientos mediante aplicación de presión en frío, da lugar a



una reducción significativa de la velocidad de corrosión debido a la drástica reducción de la porosidad, sobre todo en los recubrimientos Al-(PT+PF) ($V_{\text{corr}} = 0,01/0,03 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$) que conduce a superficies más homogéneas, prácticamente libres de porosidad y equiparables al Al puro.

El tratamiento por fusión superficial láser da lugar a una reducción de los valores de V_{corr} respecto a los obtenidos para los materiales sin tratar debido a la eliminación de fases catódicas que forman pares galvánicos con la matriz y a la formación de una capa homogénea de solución sólida α -Mg con contenidos en Al de ~10% masa para las aleaciones AZ80 y AZ91D y 4% masa para la aleación AZ31, que proporciona propiedades pasivas. Estos valores se sitúan en $1 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para la aleación AZ31 y $0,03 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D.

Del análisis de estos resultados se deduce:

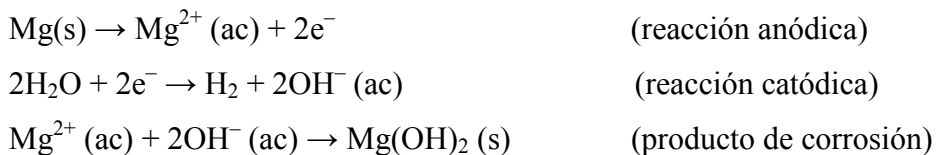
- Los recubrimientos efectuados por PT no parecen aportar elevada protección a los sustratos de magnesio debido a que su elevado grado de porosidad favorece elevadas V_{corr} . Este efecto es más significativo en los recubrimientos Al-11Si-PT.
- La aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío (recubrimientos Al-(PT+PF)) aportan mayor grado de protección contra la corrosión, reduciendo los valores de V_{corr} de los materiales sin tratar en aproximadamente tres órdenes de magnitud.
- Los tratamientos por fusión superficial láser retrasan ligeramente el ataque por corrosión de los sustratos de Mg.

f) Variación del pH durante el tiempo de inmersión

Se sabe que cuando el Mg se expone a la atmósfera o a ambientes acuosos, su superficie se recubre de una película que consiste principalmente en hidróxido de magnesio (brucita). Esta película es estable en el intervalo de valores de pH básicos. Pero en



presencia de aniones cloruro la película superficial se rompe y el magnesio queda desprotegido. Aunque el mecanismo de corrosión del magnesio necesita una mayor investigación, por lo general las reacciones que tienen lugar en ambientes acuosos son las siguientes:



Por ello, de acuerdo con la reacción catódica los valores de pH de la solución de ensayo, aumentan debido a la formación de OH^{-} , por tanto, para un tiempo dado de inmersión, altos valores de pH sugieren elevada velocidad de corrosión de magnesio. Según esto, los valores del pH se puede medir con el fin de seguir la evolución de las aleaciones de magnesio inmersas en 3,5 % NaCl [115].

La Figura 73 muestra la evolución de los valores de pH en función del tiempo de inmersión y de los tratamientos de modificación superficial para todos los materiales. Las medidas se realizaron por duplicado en muestras con un área de 15 cm^2 sumergidas en 500 ml de la solución de ensayo a 22°C .

En las primeras etapas del proceso de corrosión (1 hora), todos los materiales sin tratar muestran un aumento acusado del pH ($\text{pH} > 10$), que se atribuye al ataque por corrosión producido cuando la solución agresiva reacciona con las superficies de los sustratos de magnesio [64]. El Mg se disuelve después de aproximadamente 1 día de inmersión alcanzándose un $\text{pH} > 11$. Para mayores tiempos de inmersión, los valores de pH se mantienen prácticamente constantes o disminuyen ligeramente debido a la saturación de la solución con Mg(OH)_2 , y a algo de acidificación debido al aumento de las concentraciones de dióxido de carbono atmosférico en la solución de ensayo.

Del mismo modo, se observa un aumento rápido de los valores de pH para las muestras con recubrimientos Al-PT y Al-11Si-PT y con tratamiento superficial láser, que con el aumento del tiempo de inmersión disminuyen ligeramente. Estos resultados confirman su escaso nivel de protección ya que los valores de pH que se alcanzan son elevados

(pH = 8–9) asociado a la formación de una capa poco protectora de productos de corrosión de Al y Mg. Sin embargo, estos valores de pH se sitúan más bajos que los de los materiales sin tratar, lo que indica que estos recubrimientos reducen la participación de los sustratos de magnesio en el mecanismo de corrosión, retrasando la disolución de los sustratos.

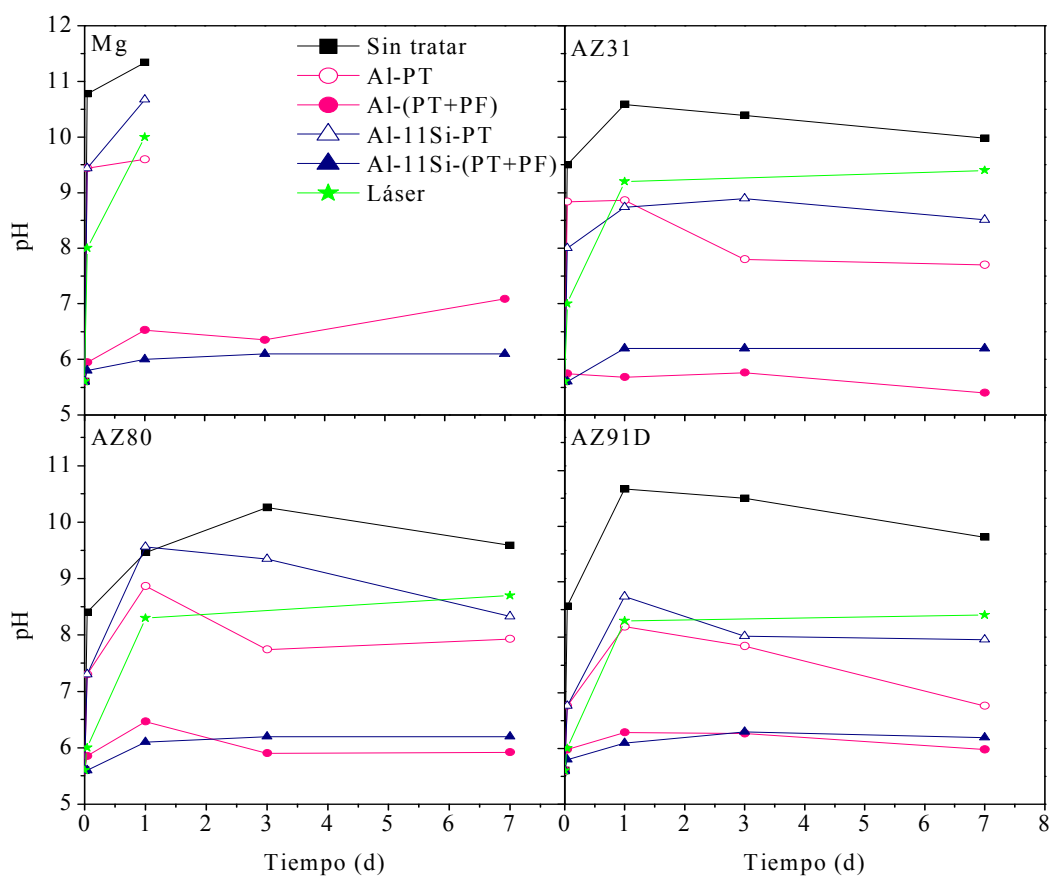


Figura 73. Variación del pH en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para todos los materiales estudiados con los distintos tratamientos aplicados.

La aplicación de una presión en frío de 32 MPa conduce a la estabilización del pH de la disolución de ensayo desde 5,6 a ~6 para los recubrimientos Al-(PT+PF) y Al-11Si-(PT+PF), lo que indica que estos recubrimientos son estables y actúan de barrera entre la disolución salina y el sustrato metálico. El ligero aumento del pH desde 5,6 a 6 está asociado a la formación de una capa estable de óxidos de Al.

4.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

a) Influencia del contenido en Al en los materiales base

La Figura 74 muestra los diagramas de Nyquist para los materiales estudiados expuestos durante 1 hora a una solución 3,5% NaCl. También se muestran los valores de los potenciales a circuito abierto.

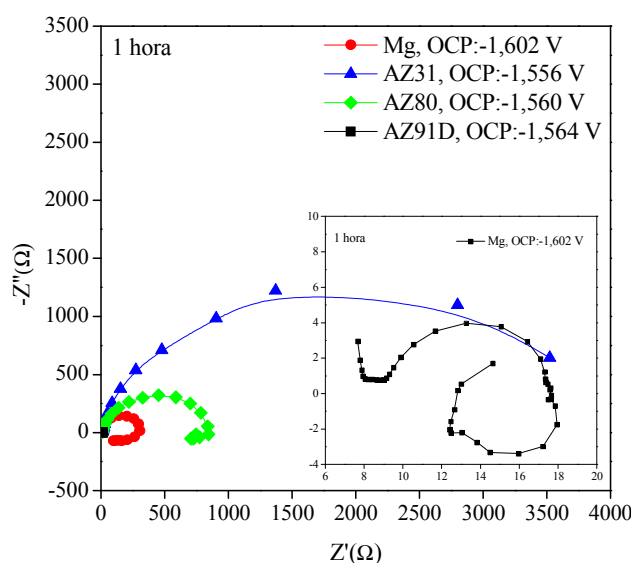


Figura 74. Diagramas de Nyquist para los materiales sin tratar después de 1 hora de inmersión en una solución 3,5% NaCl.

Se observa que la respuesta electroquímica del Mg y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D da lugar a un arco o semicírculo capacitivo en la zona de altas y medias frecuencias (AF y MF), seguido por una respuesta inductiva a frecuencias bajas (BF). El diámetro del arco capacitivo formado a AF es distinto para los materiales, de tal forma que el diámetro del arco depende de la composición y posiblemente de la microestructura de las aleaciones de Mg. Varios autores han relacionado este arco a la disolución del metal en el proceso de corrosión [125,334,335]. Su diámetro es una medida de la resistencia a la transferencia de carga (R_t) de la superficie del material en el medio agresivo, que está relacionado proporcionalmente con la resistencia a la

corrosión de los materiales en el medio agresivo [58,334,335]. Según esto, la aleación AZ80 muestra la mayor resistencia a la corrosión de todos los materiales seguido por las aleaciones AZ91D, AZ31 y finalmente el Mg metálico, cuyo círculo capacitivo no se aprecia en el diagrama debido a su pequeño diámetro lo que indica su baja resistencia a la corrosión [336]. Se ha insertado en la figura un cuadro con su ampliación.

Por otra parte, la curva o cola inductiva se puede deber a la aparición de procesos de relajación de las especies absorbidas como $\text{Mg}(\text{OH})^+$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [334,335]. Por tanto, es posible que el mecanismo de corrosión que tiene lugar en estos materiales sea un proceso complejo de transporte de masa a través de la capa de productos de corrosión y del electrolito en contacto con la superficie metálica que puede representarse de forma aproximada mediante los siguientes circuitos equivalentes (Figura 75).

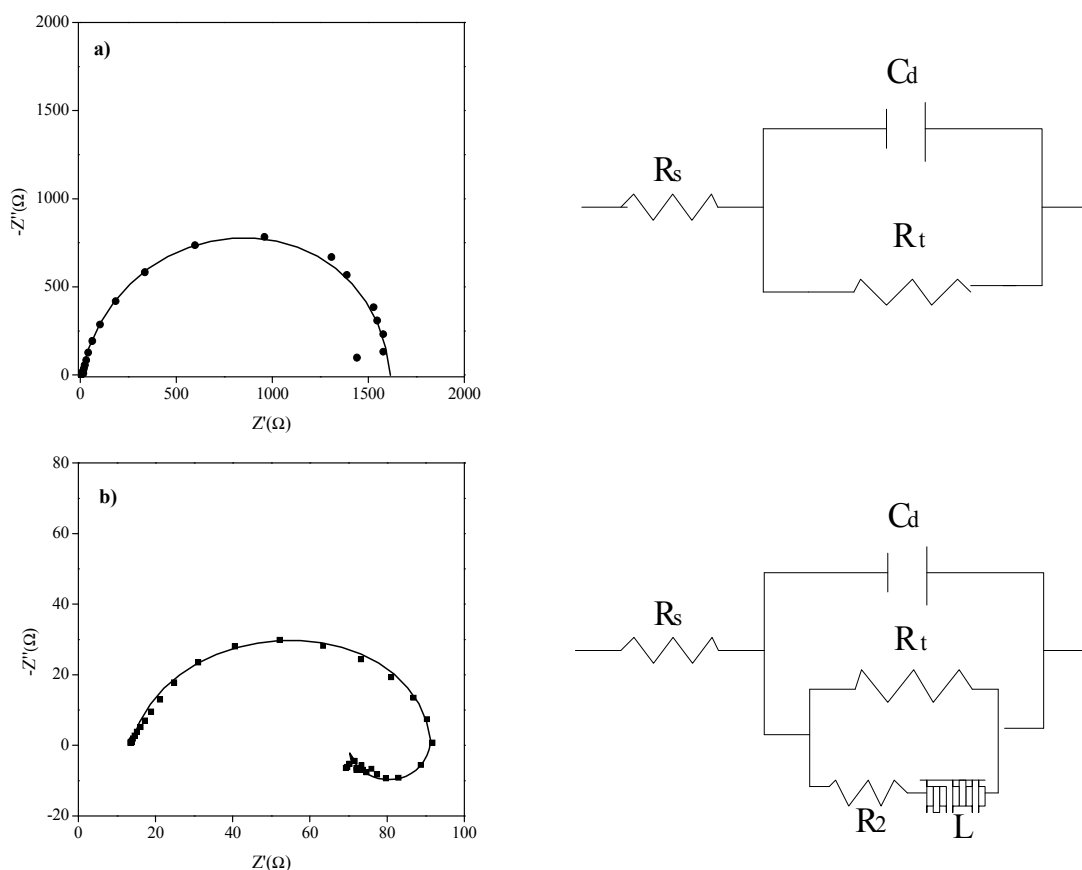


Figura 75. Modelos de los circuitos equivalentes propuestos para el sistema de corrosión estudiado: (a) circuito simplificado de Randles y (b) circuito Randles considerando un comportamiento inductivo.



La figura muestra los circuitos equivalentes típicos para explicar el comportamiento a la corrosión de los cuatro materiales de ensayo. El arco que aparece en la región de AF/MF representa, en una primera aproximación, la respuesta típica del circuito simplificado de Randles, donde la resistencia del electrolito, R_e (prácticamente nula al tratarse de una solución de NaCl 0,5–1 Ω), se encuentra en serie con el elemento en paralelo $R_t C_{dl}$, siendo R_t la resistencia de transferencia de carga de la reacción de corrosión en la intercara metal/electrolito y C_{dl} la capacidad de la doble capa electroquímica o capacitancia de la película de óxido (Fig.75a). Sin embargo, al estudiar más detenidamente este primer semicírculo se observa que su centro se sitúa por debajo del eje real, lo que según algunos autores puede atribuirse a una intercara no homogénea debido a una elevada rugosidad o a procesos de corrosión localizada [337].

Este modelo simple es muy común para sistemas electroquímicos de metal/capa de óxido/electrolito y es coherente con los resultados obtenidos en las condiciones experimentales estudiadas. A pesar de que representa una aproximación, ya que el montaje excluye el rango de BF, puede dar información valiosa con respecto a la cinética de corrosión del proceso.

Respecto al comportamiento inductivo observado, se podría utilizar un circuito equivalente, como el representado en la Figura. 75b, en el que a los componentes tradicionales se le incorpora un elemento inductivo. Numerosos ejemplos de estos arcos inductivos se encuentran en estudios de corrosión, y se han sugerido varias explicaciones para ellos, principalmente participando un potencial dependiente de la absorción de especies intermedias o eléctricamente activas. Es bastante complicado hacer una interpretación de esta parte de la impedancia y además carece de importancia en los estudios de corrosión electroquímica, en donde la información de la cinética se calcula a partir del arco de capacitancia.



b) Influencia del tiempo de inmersión y de los tratamientos de modificación superficial

✓ Materiales sin tratar

La Figura 76 muestra el efecto del tiempo de inmersión en el comportamiento a la corrosión de los materiales sin tratamiento superficial en 3,5% NaCl.

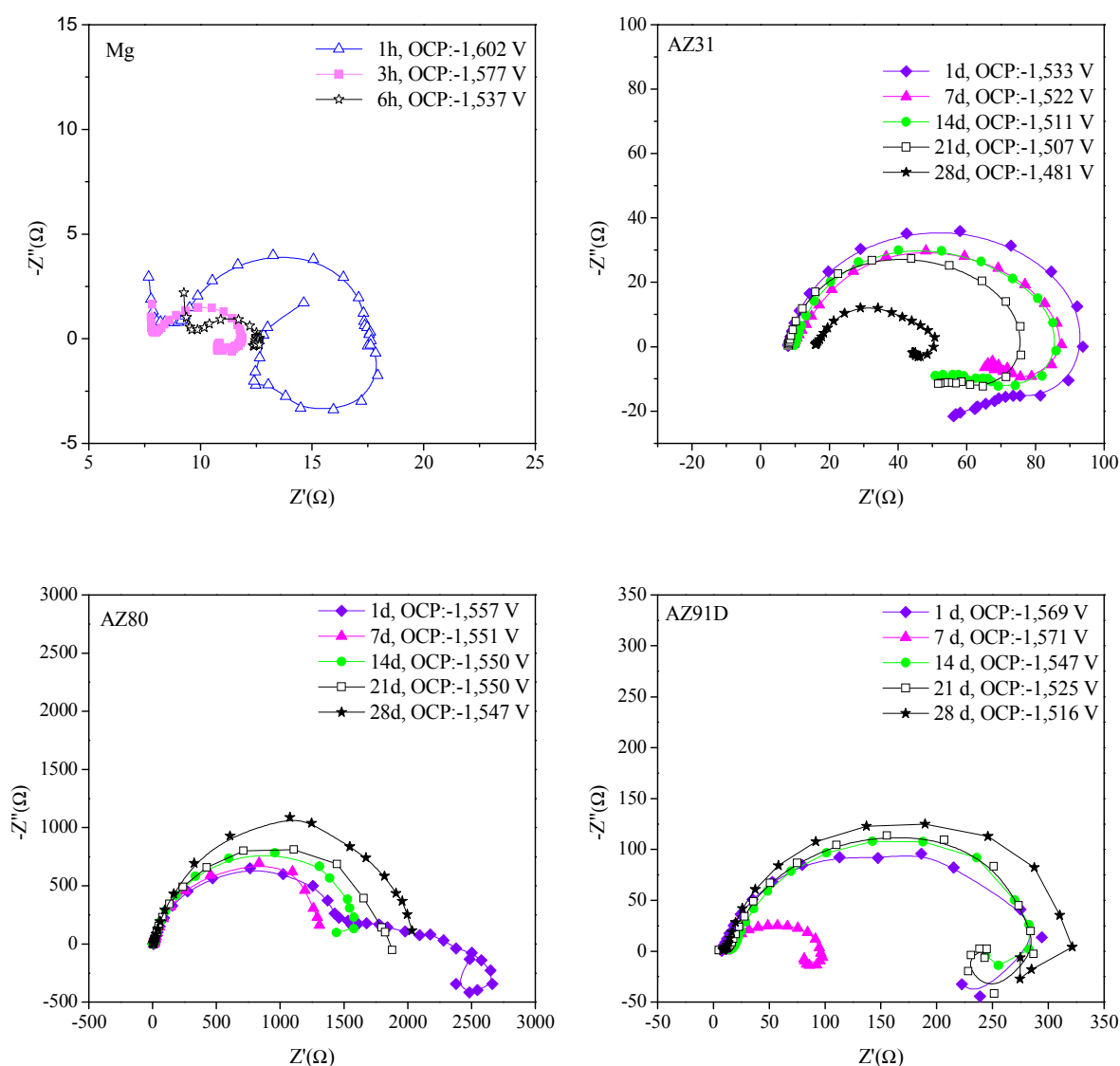


Figura 76. Diagramas de Nyquist para los materiales sin tratar en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.



La respuesta capacitiva a AF/MF sigue dos tendencias con el tiempo de inmersión. La adición de un 3% Al al Mg aumenta la resistencia de transferencia de carga de la aleación AZ31 en 1 orden de magnitud después de 1 día de inmersión comparada con el Mg metal después de 6 horas. Sin embargo, ambos materiales muestran disminución en la resistencia a la corrosión con el tiempo de inmersión, lo que indica la disolución continua de la matriz de magnesio. Por otro lado, el diámetro del círculo capacitivo aumenta durante el ensayo para las aleaciones AZ80 y AZ91D con contenidos de Al próximos a 9%, indicando una mejora de la resistencia a la corrosión de estas aleaciones. Posiblemente la difusión de especies agresivas a los sustratos está limitada por la capa de corrosión formada. Por tanto, está claro que el Al juega un papel importante en el mecanismo de corrosión de las aleaciones ensayadas, reduciendo la reactividad superficial del Mg y posiblemente favoreciendo la formación de productos de corrosión protectores a mayores tiempos de inmersión [126].

✓ Materiales con recubrimientos Al y Al-Si

La Figura 77 muestra los diagramas de Nyquist para las aleaciones de Mg con recubrimientos de Al expuestas a 3,5% NaCl en función del tiempo de inmersión. Para 1 día de inmersión los recubrimientos Al-PT muestran un arco o cola a BF que puede estar asociado con la formación de una capa de productos de corrosión. Además se observa como todos los materiales presentan el mismo comportamiento, lo que indica que para 1 día de inmersión el recubrimiento aísla al medio agresivo de los sustratos de Mg. Para mayores tiempos de inmersión el recubrimiento no protege al Mg, que se disuelve, y se observa que el trazado de las curvas es diferente para cada aleación, siendo el diámetro del círculo formado a AF/MF mayor para la aleación AZ80, seguido de la aleación AZ91D y finalmente de la AZ31, lo que indica que el electrolito ha contactado con los sustratos de magnesio, estando el trazado del círculo capacitivo relacionado con la resistencia a la corrosión de los sustratos. Además el diámetro de estos círculos aumenta con el tiempo de inmersión lo que indica que la transferencia de carga está menos favorecida, probablemente debido a la formación de una capa de productos de corrosión de carácter protector. Estos resultados están de acuerdo con los diagramas obtenidos por Wei [250] para la aleación AZ31 con recubrimientos de Al efectuados con proyección con arco.

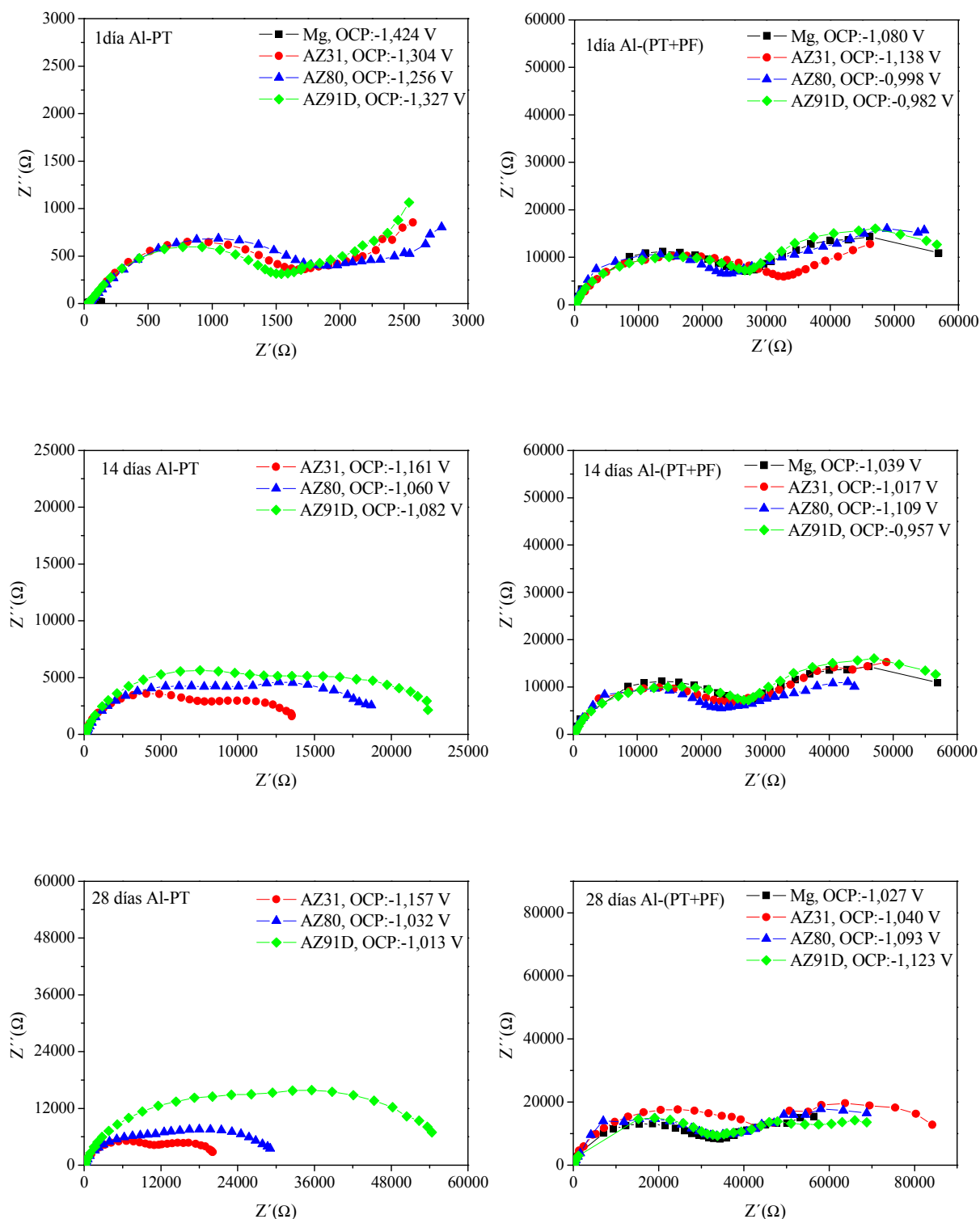


Figura 77. Diagramas de Nyquist para los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl. 1, 14 y 28 días.



Para los recubrimientos Al-(PT+PF) se observa el mismo comportamiento para todos los materiales, independientemente del material recubierto, incluso después de 28 días de inmersión, lo que indica que estos recubrimientos aportan elevada protección a los sustratos de magnesio. El diámetro de los arcos capacitivos no varía sustancialmente con el aumento del tiempo de inmersión, probablemente debido a la elevada estabilidad de la superficie de los recubrimientos después del tratamiento de prensado en frío. Por otro lado, el arco o cola formada a BF se hace más evidente con el tiempo y se extiende a un tramo más largo del diagrama lo que indica la formación de una capa de productos de corrosión estable.

Los diagramas de Nyquist correspondientes a los recubrimientos Al-11Si se muestran en la Figura 78. Se observó que los recubrimientos Al-11Si-PT se desprendían, aproximadamente, a los 7 días de inmersión. Así mismo, la cola de difusión a BF tiende a desaparecer mostrando un fenómeno inductivo después de 7 días de inmersión en la solución salina. A 1 día de inmersión se observa una cola de difusión formada a BF lo que indica que se están formando productos de corrosión, mientras que a 7 días las colas de difusión desaparecen, lo que indica que prevalece la disolución de los sustratos sobre la formación de productos de corrosión. Comparando estos diagramas con los obtenidos para el Al-PT se observan diámetros del arco capacitivo a AF/MF, 2 órdenes de magnitud inferiores a los de los recubrimientos Al-PT, lo que indica su menor resistencia a la corrosión probablemente debido a la mayor porosidad del recubrimiento que favorece el contacto del electrolito con los sustratos de Mg.

En cuanto a los recubrimientos Al-11Si-(PT+PF), se observa el mismo trazado de las curvas para todos los materiales a 1 día de inmersión, para mayores tiempos de inmersión los diagramas sufren una desviación en la formación del característico semicírculo capacitivo y sólo la primera parte del arco es apreciable. Este comportamiento posiblemente esté asociado a la formación de pares galvánicos que aceleran la velocidad de reacción del proceso y la consecuente formación de una película de productos de corrosión. Es probable que la solución contacte con los sustratos de Mg por lo que para la aleación AZ80 se observa mayor diámetro del arco capacitivo formado a AF/MF debido a su mayor resistencia a la corrosión [338].

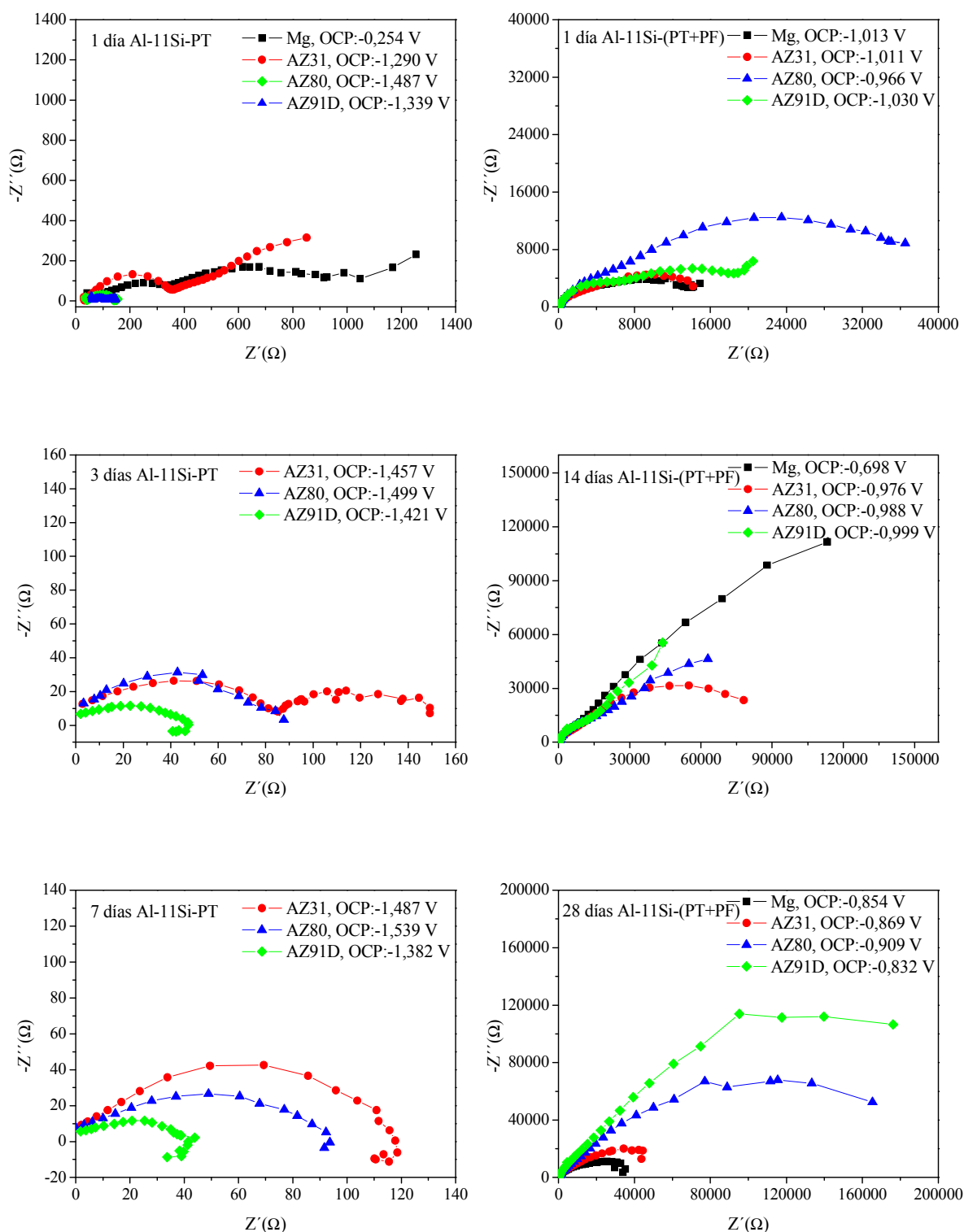


Figura 78. Diagramas de Nyquist en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT (1, 3 y 7 días) y Al-11Si-(PT+PF) (1, 14 y 28 días).



✓ Materiales con tratamiento superficial láser

En los diagramas de la Figura 79 se observa que a medida que aumenta el tiempo de inmersión disminuye la resistencia a la transferencia de carga de los materiales con tratamiento láser, la cual viene dada por el diámetro del círculo capacitivo a AF/MF, de tal modo que el diámetro del arco capacitivo para la aleación AZ80 a 1 día es de $\sim 30000 \Omega$ y se reduce a $\sim 3000 \Omega$ después de 7 días. El segundo arco capacitivo a BF tiende a desaparecer, siendo sustituido por una cola inductiva, lo que sugiere que está ocurriendo un proceso de formación-desorción de productos de corrosión en la superficie de las aleaciones. A partir de 1 día no se presenta diagrama del Mg debido a la completa degradación de la capa láser en este medio. Se observa que al igual que ocurre en los materiales sin tratar, la aleación AZ80 presenta la mayor resistencia a la corrosión seguida de las aleaciones AZ91D, AZ31 y del Mg metal.

Analizando los valores entre 100 kHz y 0,1 Hz para todos los materiales mediante el programa informático FRA incorporado en el ordenador conectado al potencióstato, se pueden obtener los valores de R_t y C_{dl} consistentes con el circuito equivalente descrito anteriormente [339] (Tabla 16 y 17).

En cuanto a las aleaciones sin tratamiento, no se presentan datos del Mg metal debido a su disolución antes de 1 día de inmersión. Los valores de R_t para la aleación AZ31 disminuyen con el tiempo de inmersión, mientras que estos valores aumentan para las aleaciones AZ80 y AZ91D. Se observa por tanto un efecto positivo del aluminio. Las aleaciones AZ80 y AZ91D (con 8–9% Al) aumentan los valores de R_t entre 36 y 6 veces, respectivamente, con respecto a la aleación AZ31 con un 3% Al después de 28 días de inmersión. Durante el ataque por corrosión se forma una película gruesa de productos de corrosión sobre la superficie de los materiales, que provoca una elevada rugosidad superficial que hace que exista una mayor superficie. En consecuencia, los valores obtenidos de R_t por unidad de área probablemente corresponden a una mayor superficie expuesta al medio agresivo. De este modo, a partir de los valores de R_t de la Tabla 16 se puede observar un claro aumento de superficie durante el tiempo de inmersión, que como consecuencia disminuye los valores de R_t para la aleación AZ31,

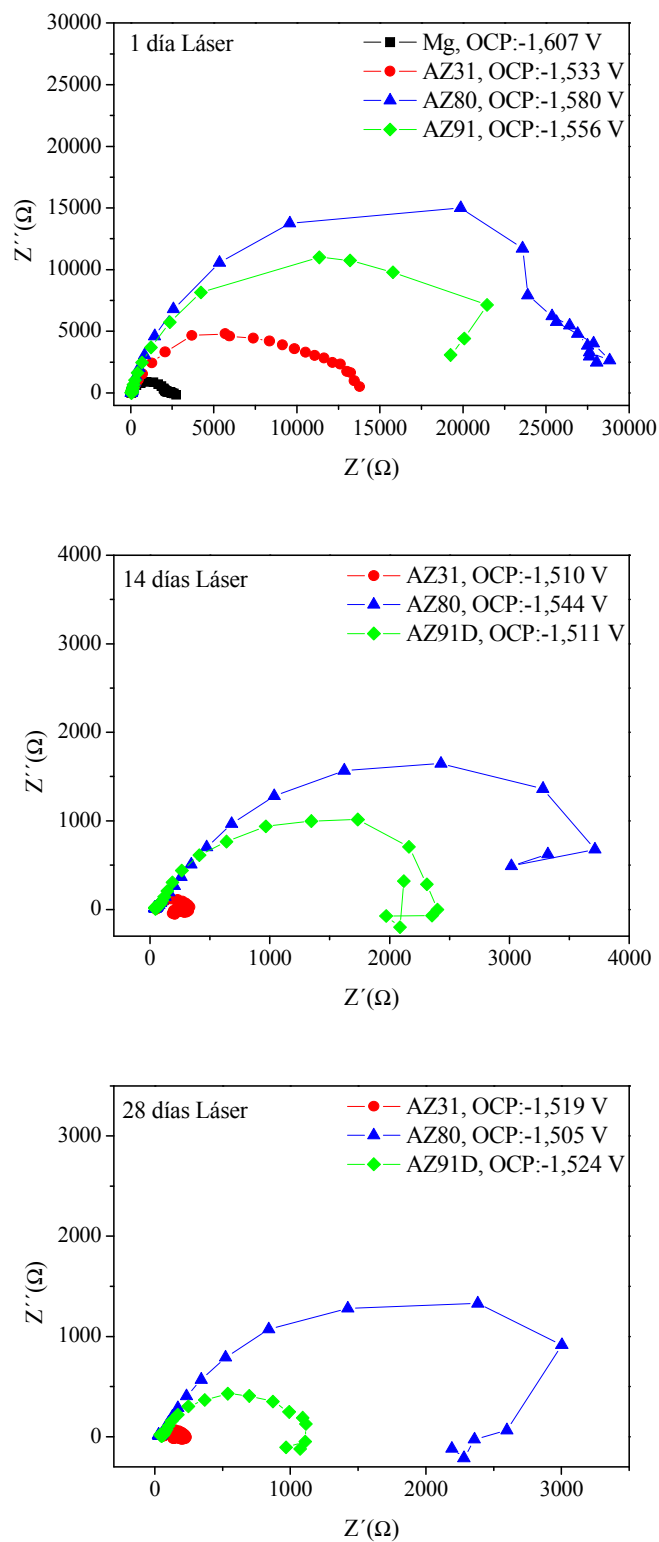


Figura 79. Diagramas de Nyquist para los materiales con tratamiento superficial láser en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.



Tabla 16. Valores de R_t en función del tiempo de inmersión para los materiales ensayados en 3,5% NaCl.

Material		R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
		1d	7d	14d	21d	28d
Mg (99,9%)	Sin tratar	–	–	–	–	–
	Al-PT	14	–	–	–	–
	Al-(PT+PF)	8025	9558	9862	10878	11390
	Al-11Si-PT	95	–	–	–	–
	Al-11Si-(PT+PF)	3359	6726	7705	4496	6599
	Láser	3280	–	–	–	–
AZ31	Sin tratar	162	155	144	132	103
	Al-PT	456	1438	2388	3241	3462
	Al-(PT+PF)	9013	11239	11761	12684	13230
	Al-11Si-PT	296	28	–	–	–
	Al-11Si-(PT+PF)	4673	7826	10590	18709	23148
	Láser	578	123	77	53	44
AZ80	Sin tratar	2884	2466	3013	3517	3772
	Al-PT	493	2030	3234	4822	6365
	Al-(PT+PF)	8030	9757	11168	13998	14235
	Al-11Si-PT	14	28	–	–	–
	Al-11Si-(PT+PF)	5874	5136	14138	19940	23886
	Láser	7197	1814	1061	1132	997
AZ91D	Sin tratar	491	509	515	518	587
	Al-PT	411	2173	4073	7845	8004
	Al-(PT+PF)	9318	11167	12210	12935	14631
	Al-11Si-PT	30	15	–	–	–
	Al-11Si-(PT+PF)	2605	8611	14647	22038	33994
	Láser	5952	920	638	487	313



mientras que para las aleaciones AZ80 y AZ91D, con mayor contenido de Al muestran una tendencia opuesta al alcanzarse una menor degradación y en consecuencia una superficie menos rugosa y por tanto con una menor área.

Para los materiales con recubrimientos efectuados por PT se observa influencia de la composición de las aleaciones en el comportamiento a la corrosión. Para las muestras con recubrimientos Al-PT los valores de R_t varían de $3462 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la aleación AZ31 después de 28 días aumentando hasta $6365 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la aleación AZ80 lo que indica una mayor resistencia a la corrosión. El Mg con recubrimiento Al-PT se disuelve después de 1 día de inmersión y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D aumentan los valores de R_t durante el tiempo de inmersión lo que sugiere la formación de una capa de productos de corrosión que sellan los poros de los recubrimientos Al-PT y dificultan el avance del ataque por corrosión.

El mayor grado de porosidad de los recubrimientos Al-11Si-PT provoca su desprendimiento después de 1 día para el Mg metal y 7 días para las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D (aunque a 2 días el recubrimiento está visiblemente dañado como se vio en los ensayos gravimétricos de inmersión. El ensayo electroquímico se paró a los 7 días.), observándose valores de R_t después de 7 días ($15\text{--}28 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 2 órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos en los recubrimientos Al-PT.

La aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío hace que todos los materiales con recubrimientos Al-(PT+PF) se comporten de forma análoga, presentando valores de R_t entre 12000 y $14000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de 28 días de inmersión, lo que indica que el grado de protección es independiente de la aleación recubierta. Además estos valores son para las aleaciones AZ31 y AZ91D, 2 órdenes de magnitud superiores que para las mismas aleaciones sin tratar y para la aleación AZ80, 1 orden de magnitud superior que la misma sin tratar. Los valores de R_t de estos recubrimientos aumentan ligeramente con el tiempo de inmersión, probablemente debido a la formación de una capa de corrosión estable de óxidos/hidróxidos de aluminio en la superficie de los recubrimientos. Por otro lado, los valores de R_t obtenidos para las muestras con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) a 1 día son similares a los obtenidos para aleaciones



Al-Si ($4000\text{--}5000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$) [340] mientras que a 28 días muestran dependencia de la composición de la aleación.

El aumento en la resistencia a la corrosión durante el primer día de inmersión de las muestras tratadas con láser respecto a las muestras sin tratar, se explica por un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, que podría estar relacionado con la homogeneidad de la superficie con mayor contenido de Al y con tamaño de grano más fino [280]. Se observa que a partir de 7 días de inmersión las muestras tratadas con láser presentan menor resistencia a la corrosión que las muestras sin tratar como muestran los valores menores de R_t , probablemente debido a la rotura de la capa láser y comienzo de degradación de los sustratos.

Los valores de capacitancia de la doble capa electroquímica se muestran en la Tabla 17 y han sido calculados a partir de la expresión $C_{dl} = 1/(2\pi \cdot R_t \cdot \omega''_{\text{máx}})$, donde $\omega''_{\text{máx}}$ es la frecuencia para la cual Z'' es máxima dentro del semicírculo de la región AF/MF. Estos valores proporcionan información sobre la superficie real expuesta al medio agresivo, heterogeneidades y la rugosidad de la misma. De tal modo que este parámetro permite determinar la susceptibilidad del material a sufrir un proceso de corrosión electroquímica.

Los cambios observados en los valores de capacitancia para los materiales sin tratar posiblemente estén relacionados con una alta o baja fracción de metal expuesta al medio agresivo durante el ensayo de corrosión. Para la aleación AZ31 sin tratamiento de protección, los valores de C_{dl} aumentan gradualmente con el tiempo de inmersión señalando un posible incremento de la rugosidad superficial provocado por la disolución de la matriz metálica en la solución de NaCl. No obstante para las aleaciones AZ80 y AZ91D la tendencia de este parámetro es a disminuir con el tiempo de inmersión. Por lo que un aumento del contenido de Al en la aleación disminuye los valores de capacitancia debido a la menor discontinuidad de la superficie a consecuencia de la menor formación de productos de corrosión. Para los materiales modificados con recubrimientos PT y PT+PF este parámetro tiende a permanecer constante o a disminuir con el tiempo de inmersión indicando una mayor estabilidad de la superficie.



Tabla 17. Valores de C_d en función del tiempo de inmersión para los materiales ensayados en 3,5% NaCl.

Material		C (μF·cm ⁻²)				
		1d	7d	14d	21d	28d
Mg (99,9%)	Sin tratar	—	—	—	—	—
	Al-PT	150	—	—	—	—
	Al-(PT+PF)	53	52	51	49	47
	Al-11Si-PT	0,0167	—	—	—	—
	Al-11Si-(PT+PF)	7	3,5	1,2	3,6	3,5
	Láser	2	—	—	—	—
AZ31	Sin tratar	144	150	162	177	225
	Al-PT	621	466	281	204	194
	Al-(PT+PF)	67	61	60	61	58
	Al-11Si-PT	175	29	—	—	—
	Al-11Si-(PT+PF)	2	1,8	1,5	1,3	1,0
	Láser	6	10,7	10,6	24,6	29,6
AZ80	Sin tratar	34	21	20	17	16
	Al-PT	764	440	369	247	250
	Al-(PT+PF)	8,8	8,2	7,3	7,2	7,2
	Al-11Si-PT	0,113	0,057	—	—	—
	Al-11Si-(PT+PF)	2,4	1,7	1,1	0,6	0,4
	Láser	0,2	0,5	2,4	1,4	2,5
AZ91D	Sin tratar	124	120	73	72	64
	Al-PT	516	309	294	156	153
	Al-(PT+PF)	12,6	11,5	10,9	10,8	10,1
	Al-11Si-PT	0,053	0,107	—	—	—
	Al-11Si-(PT+PF)	4,5	1,7	0,9	0,7	0,6
	Láser	0,3	1,1	2,4	3,2	4,9



Para los materiales con tratamiento superficial láser, la capacitancia aumenta con el tiempo de inmersión asociado con el aumento de la rugosidad superficial a consecuencia de la formación de productos de corrosión. No obstante, estos valores después de 28 días de inmersión para las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D ($2\text{--}29\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) son 1 orden de magnitud inferior que los valores para las aleaciones sin tratar ($16\text{--}225\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) donde la capa láser de estos materiales no actúa como barrera efectiva frente al ataque por picadura. Los valores menores de capacitancia para las muestras tratadas con láser sugieren una menor adsorción de las especies agresivas tales como Cl^- en la capa superficial láser.

4.2.4. Caracterización de los productos de corrosión

a) Materiales sin tratar

En general, la presencia de Al en la matriz de las aleaciones de Mg tiene un efecto beneficioso en el comportamiento a la corrosión en medios clorurados [58,92,93]. Esta mejora se manifiesta también en el presente trabajo de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos y electroquímicos, donde las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D muestran una mayor resistencia a la corrosión que el Mg puro comercial (99,9%). El contenido en Al no es el único factor que determina la mayor o menor resistencia a la corrosión de estas aleaciones. Así existen otros factores a considerar tales como nivel de impurezas, morfología y distribución de la fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, distribución de Al, tamaño de grano de las dendritas primarias de $\alpha\text{-Mg}$, enriquecimiento de Al en la capa de productos de corrosión, etc. [341]. El estudio realizado por microscopía electrónica de barrido permitió establecer con mayor claridad el efecto de estos factores en el comportamiento a la corrosión.

✓ Inicio de ataque

La Figura 80 muestra la morfología de la superficie de las tres aleaciones de magnesio ensayadas después de 2 horas de inmersión en 3,5% NaCl. Los productos de corrosión se eliminaron sumergiendo las muestras en solución de trióxido de cromo ($200\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en ebullición durante 1 minuto.

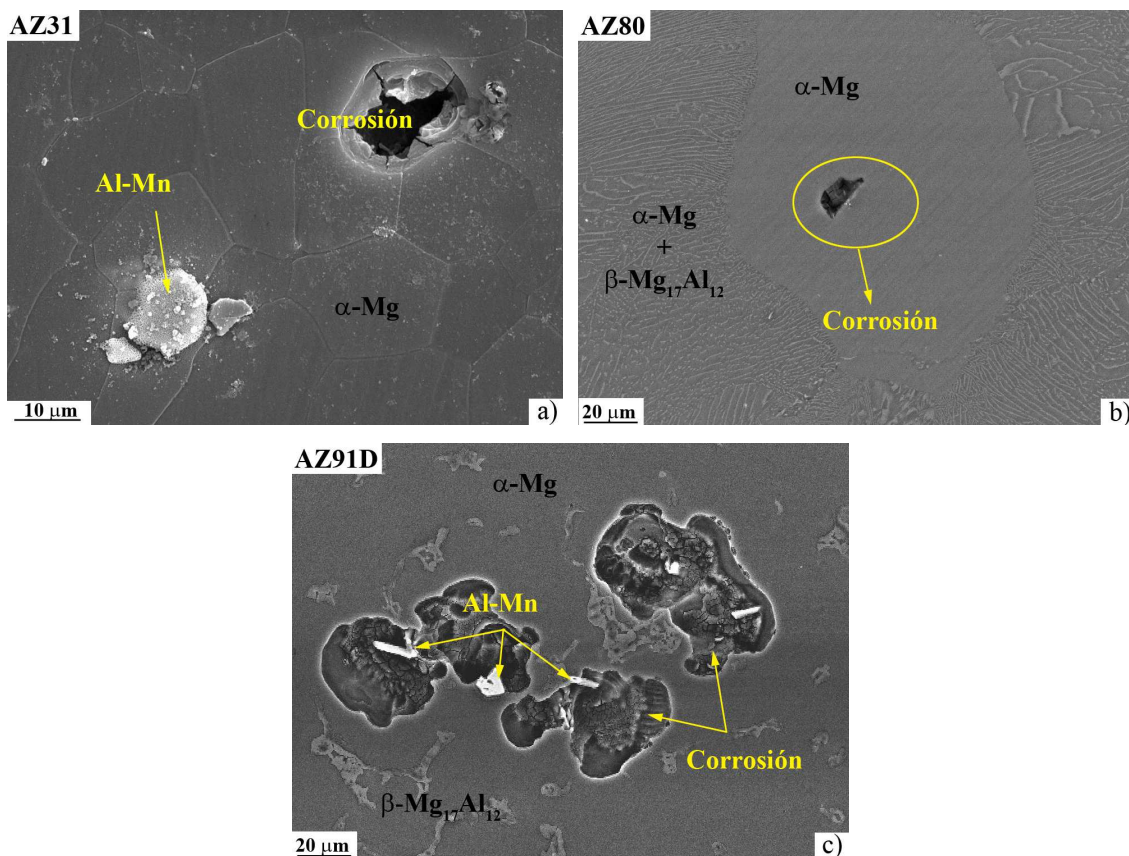


Figura 80. Micrografías BSE de los materiales después de 2 horas de inmersión en 3,5% NaCl.

En la aleación AZ31 el inicio de ataque se produce alrededor de las partículas Al-Mn que actúan como fases catódicas respecto a la matriz de Mg con una diferencia de potencial por encima de 300 mV tal y como se ha observado en los mapas de potencial (capítulo 4.1.1.). Este ataque puede dar lugar al desprendimiento de las partículas Al-Mn tal y como se observa en la Figura 80a. El inicio de ataque en la aleación AZ80 se produce en el centro de las dendritas α -Mg, que debido a su menor contenido en Al con respecto a los granos del agregado laminar $\alpha+\beta$ son más susceptibles de ataque. Mientras que en la aleación AZ91D la corrosión comienza tanto en el centro de las dendritas α -Mg como alrededor de las partículas Al-Mn.

En ningún caso se observa corrosión localizada en las intercaras α -Mg/ β -Mg₁₇Al₁₂. Sin embargo, en estudios similares con la aleación AZ91D obtenida por moldeo por inyección, el ataque se observa principalmente en estas intercaras α/β [95]. Este



comportamiento diferente puede estar relacionado con una menor segregación del Al o con diferencias de potencial mayores entre estas dos fases cuando la aleación se obtiene mediante moldeo por inyección. De este modo, con esta técnica de fabricación, la concentración de Al en el interior de las dendritas α -Mg es superior a la que presenta la aleación de moldeo utilizada en este trabajo, siendo su resistencia a la corrosión también mayor. Por otra parte, estudios realizados por Jönsson [135] muestran que, en el caso de la aleación AZ91D obtenida por moldeo por inyección, la diferencia de potencial entre la fase α -Mg y β -Mg₁₇Al₁₂ es mayor (~200 mV) que la diferencia de potencial obtenida en este estudio (10–100 mV), facilitando la formación de un par galvánico entre estas dos fases y el ataque en la intercara.

✓ Corrosión después de 28 días

La Figura 81 muestra la morfología de la sección longitudinal y transversal de las muestras de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl. No se muestra la micrografía del Mg debido a su completa disolución a tiempos inferiores a 1 día.

Aunque la aleación AZ31 muestra mayor resistencia a la corrosión que el Mg metálico, el grado de corrosión sigue siendo significativo con formación de una capa gruesa e irregular de productos de corrosión de 260–350 μ m de espesor. Por otro lado, de acuerdo con los resultados de los ensayos electroquímicos y gravimétricos se observa un menor grado de corrosión en las aleaciones AZ80 y AZ91D debido principalmente al mayor contenido en Al en la aleación. En la aleación AZ80 se observa ataque localizado de hasta 175 μ m de profundidad que probablemente estén asociadas con la disolución preferencial de los granos de α -Mg mientras que las áreas aparentemente no afectadas se podrían asociar con el agregado laminar $\alpha + \beta$ de estructura fina y homogénea que predomina en la microestructura de la aleación. En la aleación AZ91D el grado de corrosión es mayor que en la aleación AZ80 y se forma una capa de productos de corrosión de 200–300 μ m. Aún así el grado de corrosión sigue siendo menor que para la aleación AZ31. A partir de estos hechos, se puede deducir, que tanto la microestructura como el contenido de Al en la aleación, son los factores que influyen más significativamente en el comportamiento a la corrosión de estas aleaciones. Como regla

general se puede decir que a mayor contenido en Al, menor es la susceptibilidad a la corrosión [32].

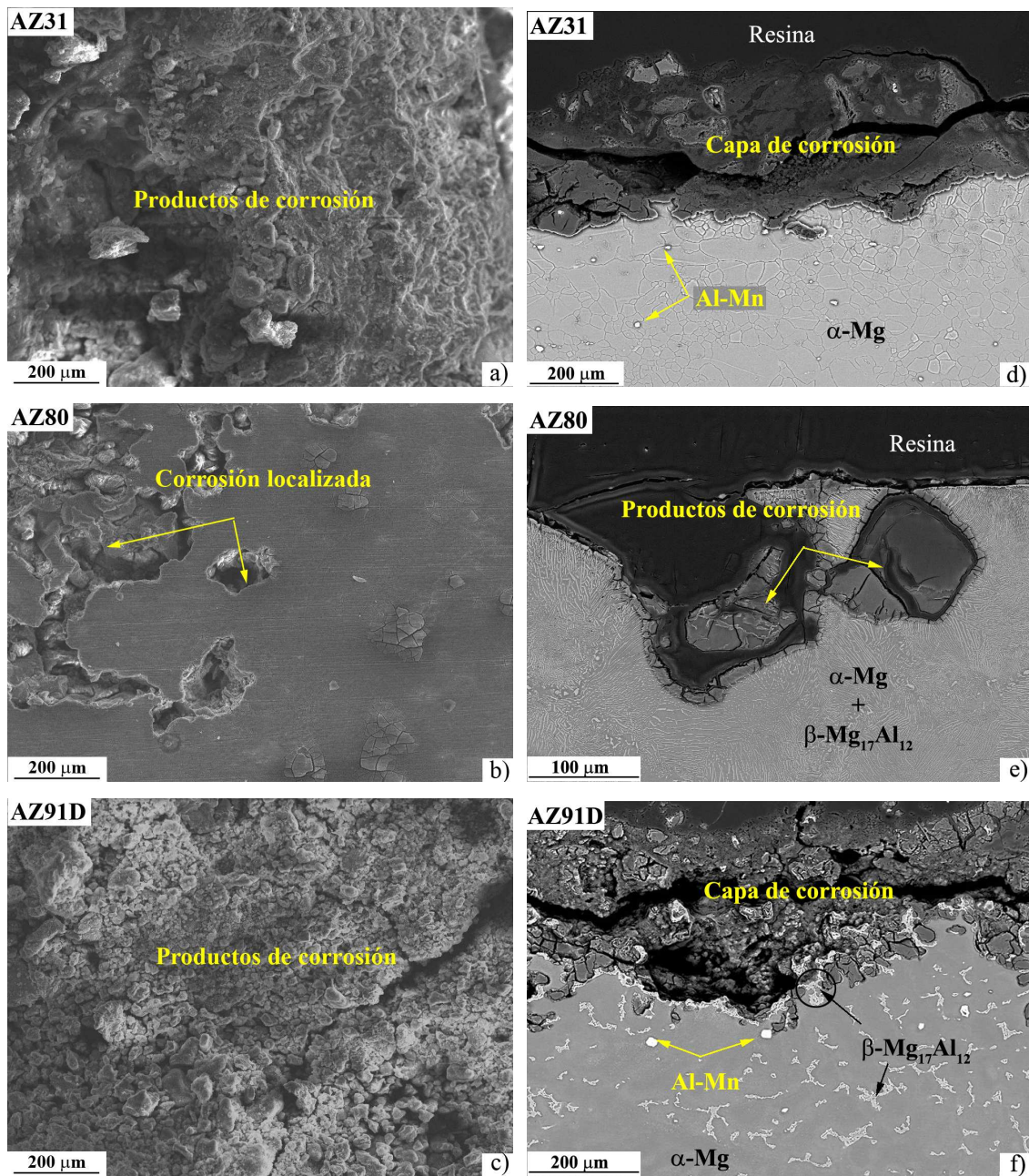


Figura 81. Morfología de los productos de corrosión en sección longitudinal y micrografías BSE de las secciones transversales de las aleaciones: (a,d) AZ31, (b,e) AZ80 y (c,f) AZ91D tras inmersión en 3,5% NaCl durante 28 días.

Los mapas de rayos X de la sección transversal de la aleación AZ31 después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl (Figura 82) muestran la formación de una capa gruesa de productos de corrosión constituidos por óxidos/hidróxidos de Mg, no observándose Al en los productos de corrosión. Además, de acuerdo con los resultados electroquímicos para esta aleación, la capa de productos de corrosión no proporciona suficiente protección al sustrato, lo que debe asociarse a la naturaleza poco compacta de los productos de corrosión.

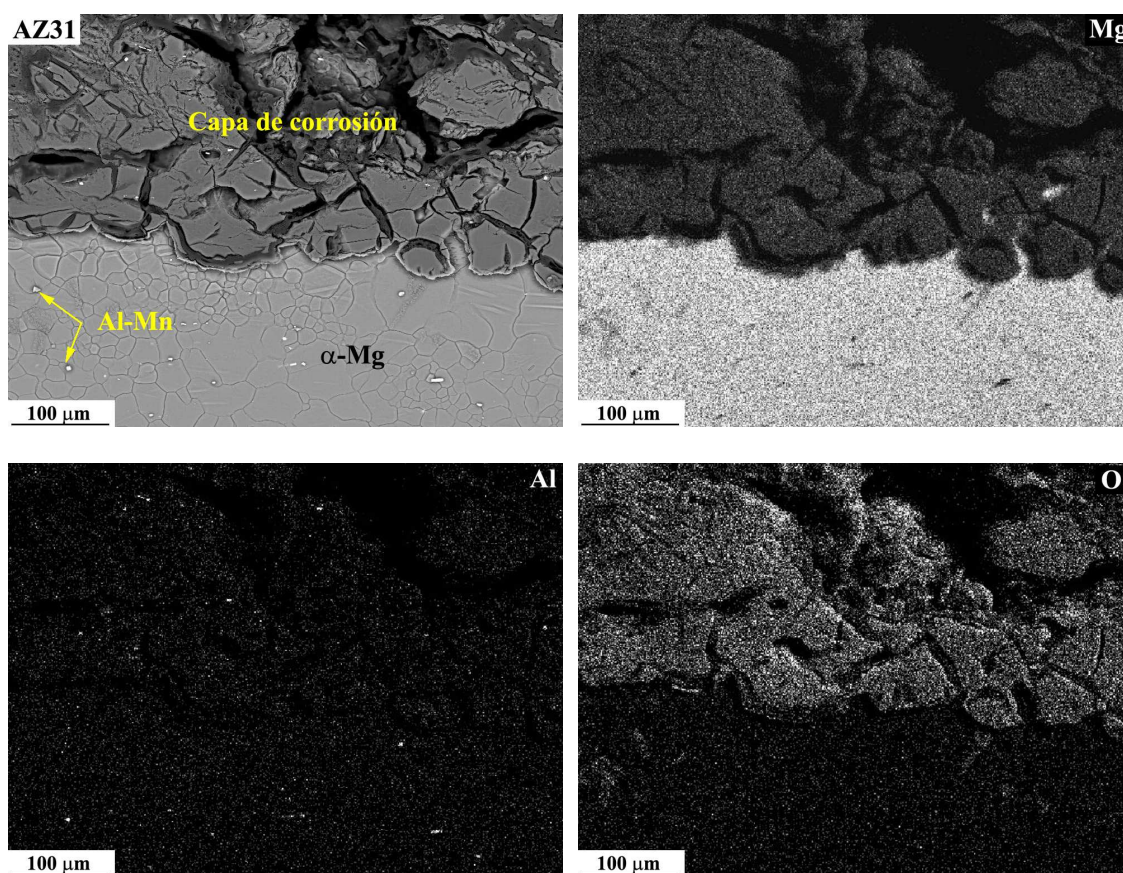


Figura 82. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al, y O de la aleación AZ31 tras 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

La Figura 83 muestra un detalle de la intercara entre un cristal de α -Mg completamente corroído y el agregado laminar de fases $\alpha+\beta$ en la aleación AZ80. El análisis EDX y los mapas de rayos X de los elementos, muestran enriquecimiento de Al y O en esta intercara. Posiblemente el enriquecimiento en Al ocurre debido a la disolución de la aleación y precipitación de óxidos/hidróxidos de Al más estables o $(AlMgO_4)$.

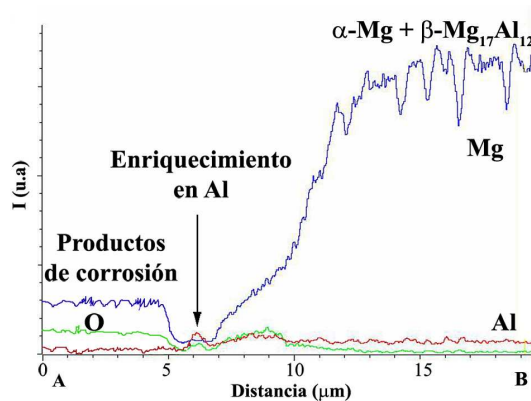
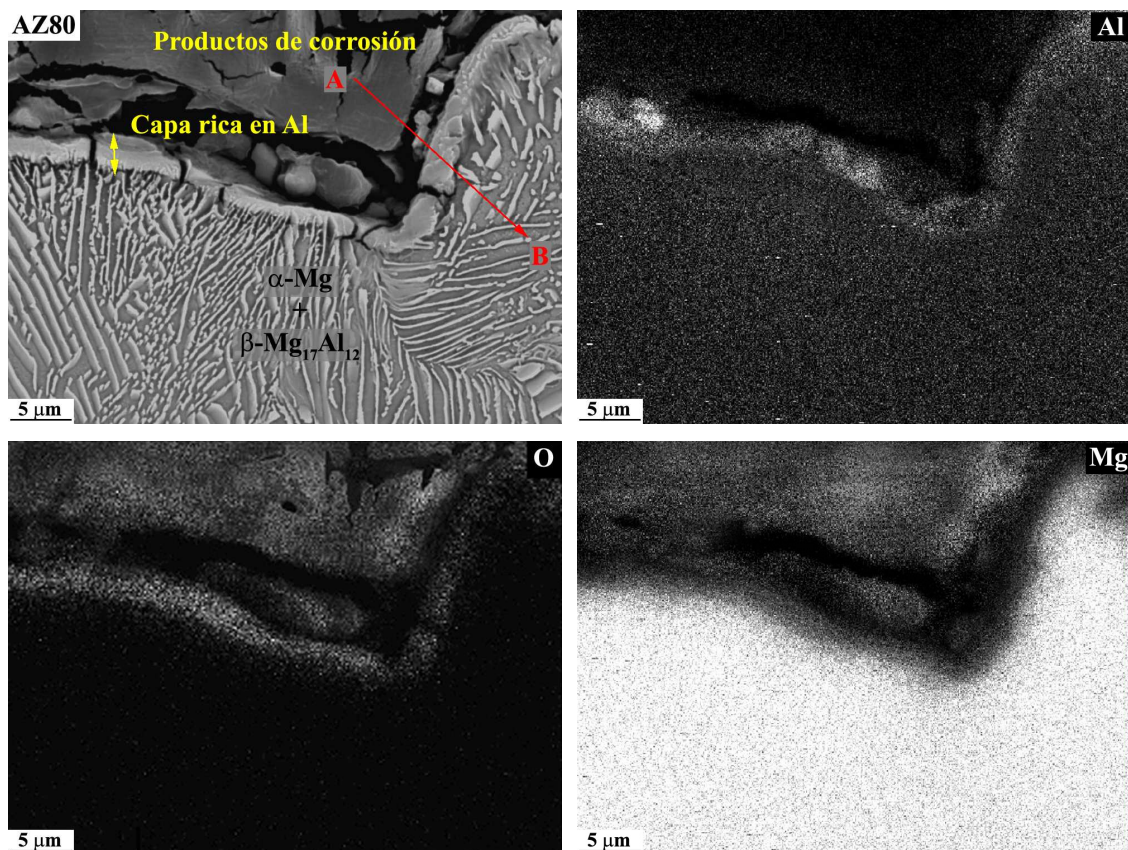


Figura 83. Micrografía BSE, mapas de rayos X de los elementos Mg, Al, y O y análisis EDX a lo largo de la línea A–B de la aleación AZ80 tras 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

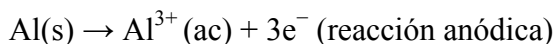
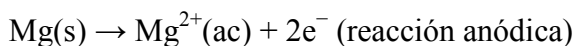
Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos por Ballerini [95] se sugiere que para la aleación AZ80 la corrosión avanza por los cristales de α -Mg y se detiene cuando alcanza el agregado laminar, esto se debe asociar con la presencia de Al, que interviene directa o indirectamente en el mecanismo de corrosión de dos formas: (1) la fase β -



Mg₁₇Al₁₂ del agregado laminar actúa como barrera electroquímica para el avance de la corrosión y (2) la formación de una capa semi-protectora rica en productos de corrosión de aluminio cerca del sustrato reduce la susceptibilidad a la corrosión.

El mecanismo de corrosión y de formación de la capa rica en Al en la aleación AZ80 podría ser el siguiente [126]:

1. Disolución de la fase α -Mg de las dendritas primarias y del agregado laminar según las reacciones:



Los OH⁻ que se incorporan a la disolución provocan el aumento del pH.

2. La disolución del Mg favorece la formación de Mg(OH)₂ como producto de corrosión según la reacción: $\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{OH}^{-}(\text{ac}) \rightarrow \text{Mg(OH)}_2(\text{s})$, a valores elevados de pH de acuerdo con el diagrama de Pourbaix Mg/H₂O mostrado en la Figura 84a.
3. Los cationes Al³⁺ a menores valores de pH (Fig.84b) forman un óxido de aluminio hidratado al cual se incorporan átomos de Mg. En estas condiciones se favorece la precipitación de un producto rico en Al sobre la superficie del sustrato.

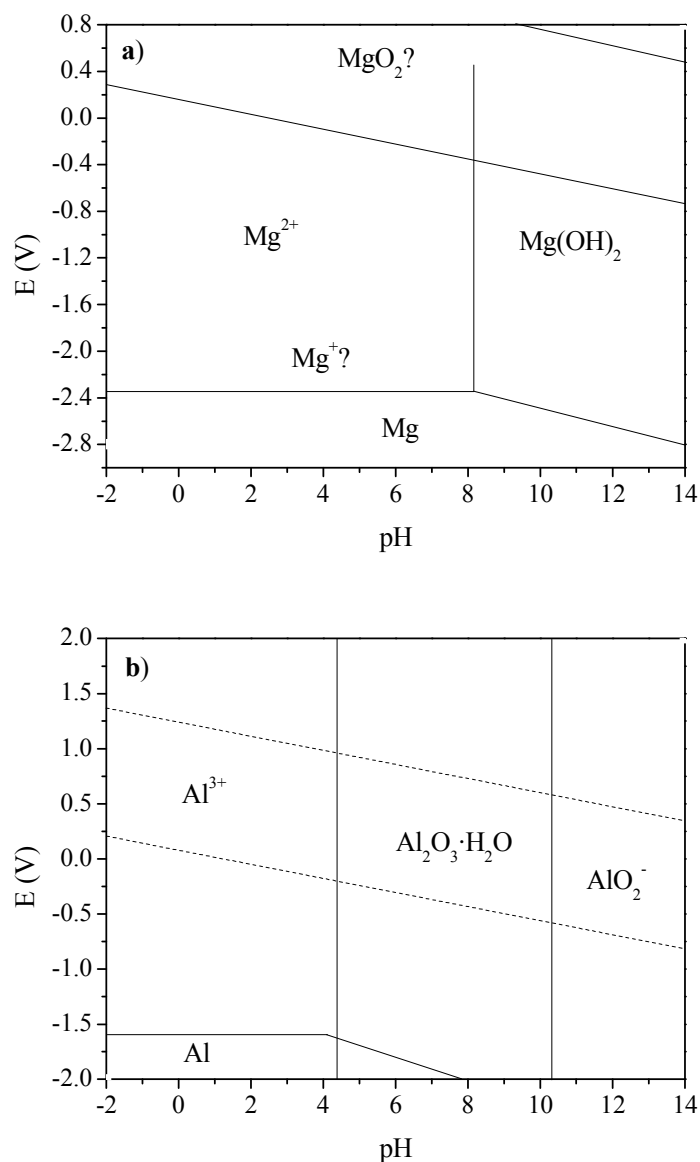


Figura 84. Diagramas de Pourbaix del Mg/H₂O y Al/H₂O a 25 °C.

Al igual que ocurre para la aleación AZ80, la aleación AZ91D también muestra ataque preferencial de la fase α -Mg deteniéndose al alcanzar el agregado eutéctico $\alpha + \beta$ (Fig.85). En este caso, la fase β actúa como barrera frente al avance de la corrosión junto con una delgada capa de corrosión enriquecida en Al tras la disolución del sustrato durante el ataque por corrosión tal y como se puede observar tanto en los mapas de rayos X de los elementos como en el análisis EDX. Este hecho probablemente se debe a que la fase α -Mg en contacto con el agregado eutéctico contiene menor cantidad de Al que el que se predice en el diagrama de equilibrio de fases. Por tanto, el enriquecimiento

en Al en la superficie después de la disolución del sustrato durante el ataque por corrosión es pequeño, siendo la presencia de una red fina del agregado eutéctico que se extiende a lo largo de toda la superficie, la que impide parcialmente el ataque por corrosión.

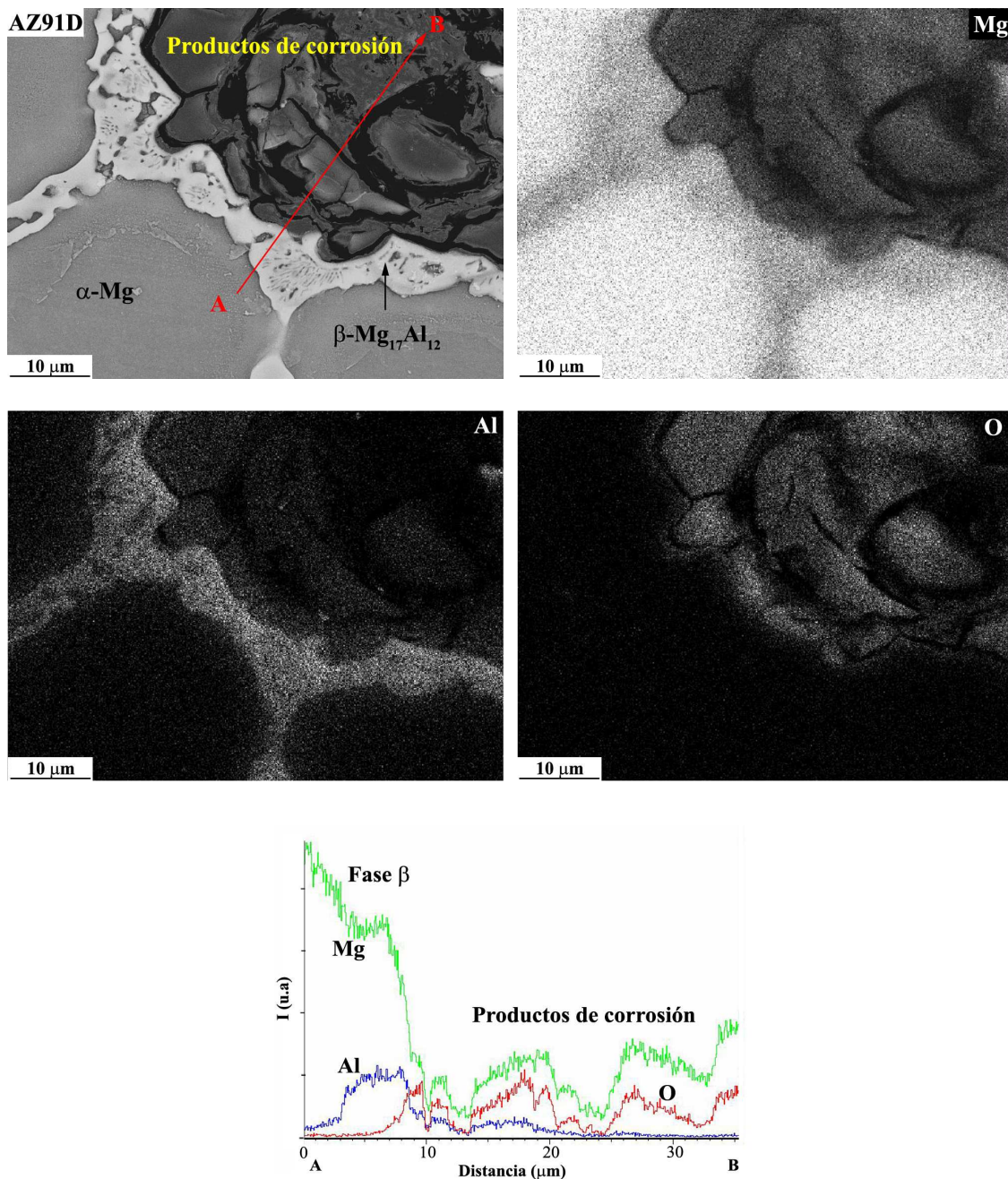


Figura 85. Micrografía BSE, mapas de rayos X de los elementos Mg, Al, y O y análisis EDX a lo largo de la línea A–B de la aleación AZ91D tras 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

Este fenómeno se ha observado en multitud de casos [47,97,132]. Por ejemplo, Zhu [305] estudió el efecto en la resistencia a la corrosión de un recubrimiento base Al sobre la aleación AZ91D, y observó una mejora en la resistencia asociada a que el componente mayoritario del recubrimiento (β -Mg₁₇Al₁₂) se distribuía en forma de una red continua que actuaba como barrera frente al ataque por corrosión.

b) Materiales con recubrimientos de Al por proyección térmica

En la Figura 86 se muestra el aspecto de la superficie del magnesio y la aleación AZ91D recubiertos con una capa de Al-PT y Al-(PT+PF) después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

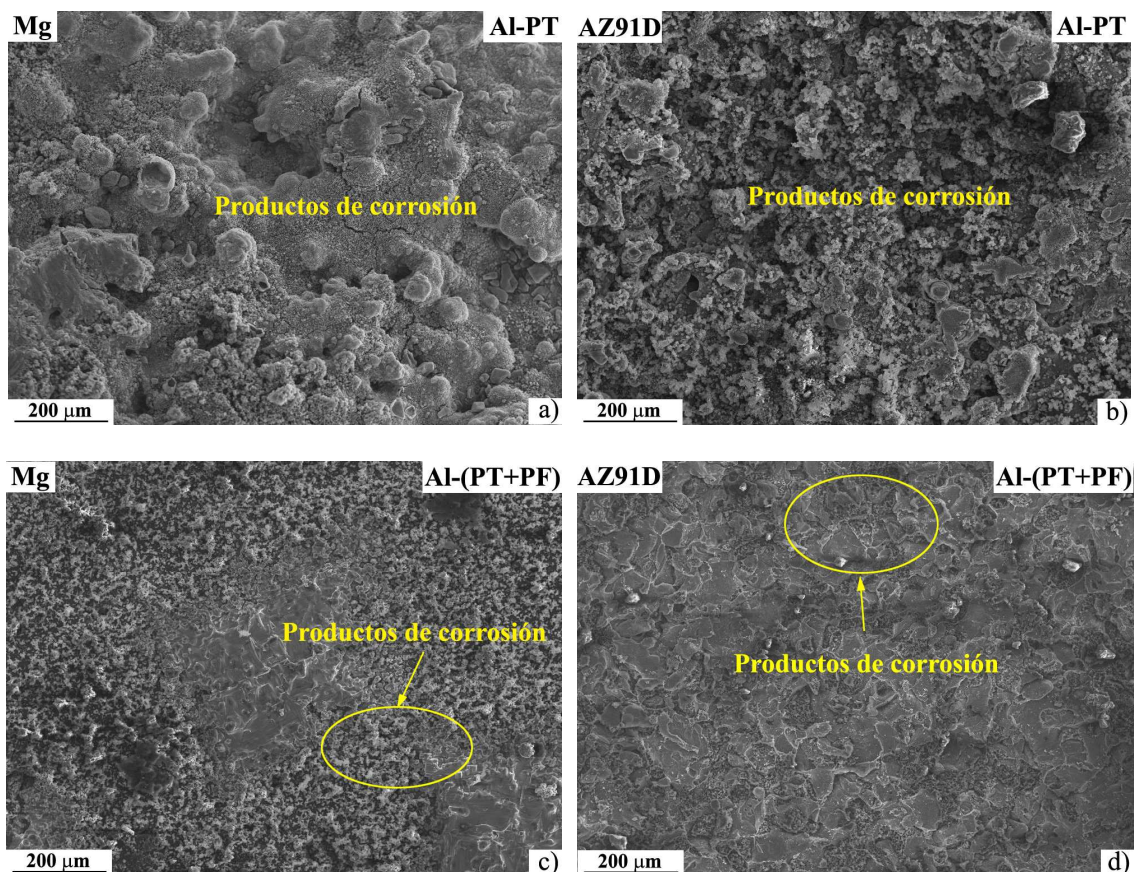


Figura 86. Aspecto superficial del Mg y la aleación AZ91D recubiertas con (a-b) Al-PT y (c-d) Al-(PT+PF) después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl. (La micrografía del Mg con recubrimiento Al-PT es después de 2 días).



A primera vista se observan productos de corrosión sobre toda la superficie de ambos materiales sin que se produzca ataque localizado y diferencias apreciables entre ambos tipos de recubrimiento. Lo mismo ocurre para el resto de aleaciones estudiadas. Sin embargo, el estudio por microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales muestra un comportamiento completamente distinto en función del recubrimiento aplicado (Fig.87).

Se observa que los recubrimientos Al-PT (Fig.87a-c) no aportan suficiente protección a los sustratos de Mg frente al ataque por corrosión en estas condiciones de ensayo, debido probablemente a que el elevado grado de porosidad de los recubrimientos favorece la penetración del electrolito a través de la estructura porosa provocando la disolución de la matriz de magnesio y originando la formación de una capa de productos de corrosión de aproximadamente 200–280 μm de espesor entre la aleación y el recubrimiento que provoca el desprendimiento de éste [342]. No se presenta micrografía del Mg debido a que se disolvió después de 2 días de ensayo. De este modo, la magnitud del ataque por corrosión está directamente relacionada con la composición y microestructura del sustrato y con la magnitud del fenómeno de corrosión galvánica entre éste y el recubrimiento. La consolidación de los recubrimientos mediante aplicación de presión en frío (Fig.87d-f) origina una superficie más homogénea y compacta que evita la penetración del medio agresivo hacia el sustrato de magnesio observándose únicamente un leve grado de corrosión superficial de los recubrimientos Al-(PT+PF) después de 28 días en 3,5% NaCl. Además el tratamiento posterior mejora la adhesión entre el recubrimiento de Al y el sustrato [249]. Estos resultados confirman lo observado en los ensayos gravimétricos y electroquímicos donde la respuesta de estas muestras no se veía influenciada por la composición y microestructura de los sustratos de magnesio.

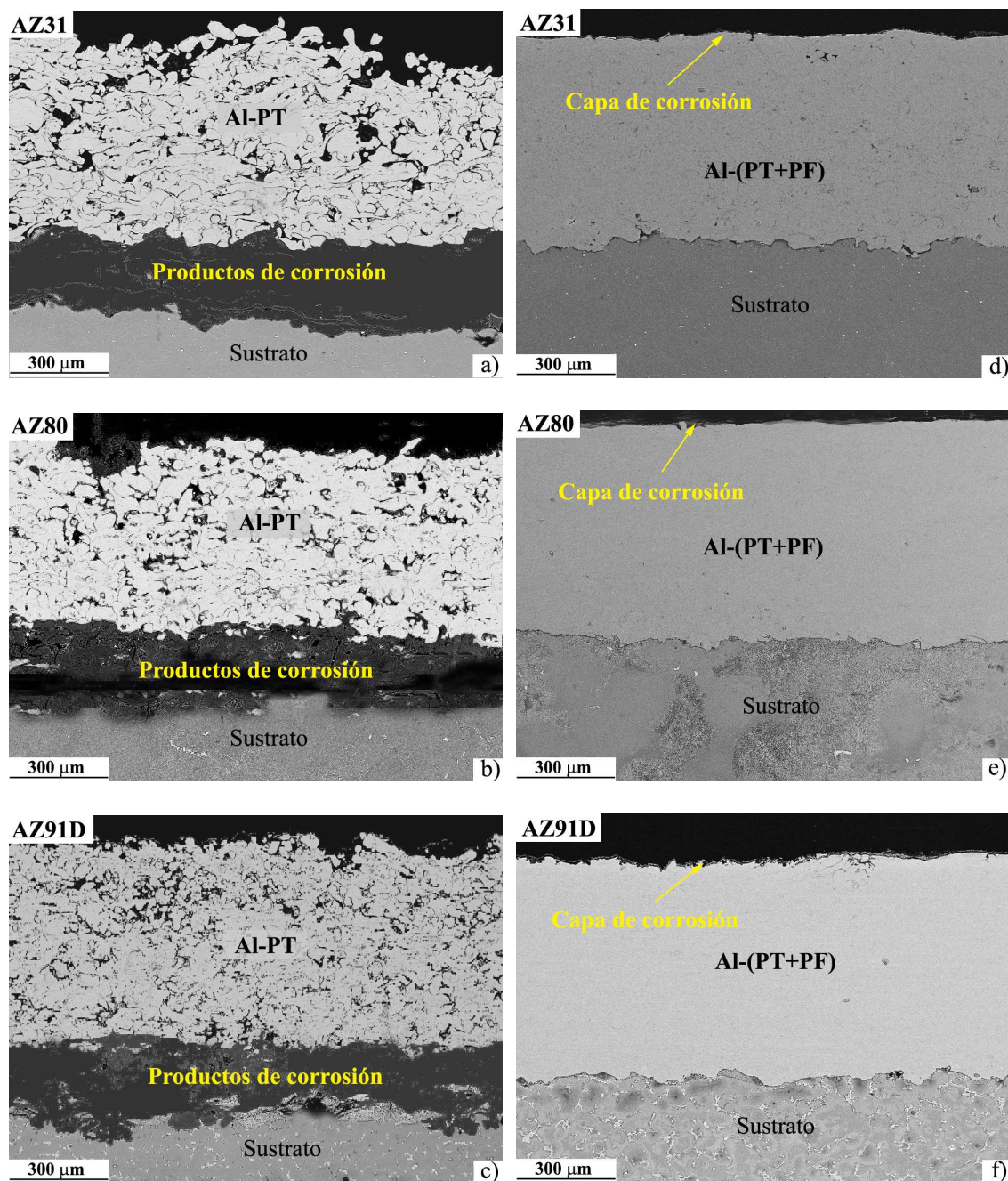


Figura 87. Micrografías BSE de las secciones transversales de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D recubiertas con (a–c) Al–PT y (d–f) Al–(PT+PF) después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

La Figura 88 presenta un estudio más detallado de la capa de corrosión formada sobre la superficie de los materiales con recubrimientos Al–PT, en concreto para la aleación AZ31 después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl. Se observa que la capa de corrosión es irregular, agrietada y de unos 15–25 μm de espesor formada por

óxidos/hidróxidos de aluminio según se observa en los mapas de rayos X y en el análisis EDX a lo largo de la línea A–B. Asimismo, el alto grado de porosidad facilita la penetración del agente agresivo a través del recubrimiento formando productos de corrosión alrededor de las cavidades y poros del mismo. En cualquier caso, el principal mecanismo de degradación de los materiales con este tipo de recubrimiento se produce en la intercara sustrato/recubrimiento tal y como se observa en las Figuras 87a–c.

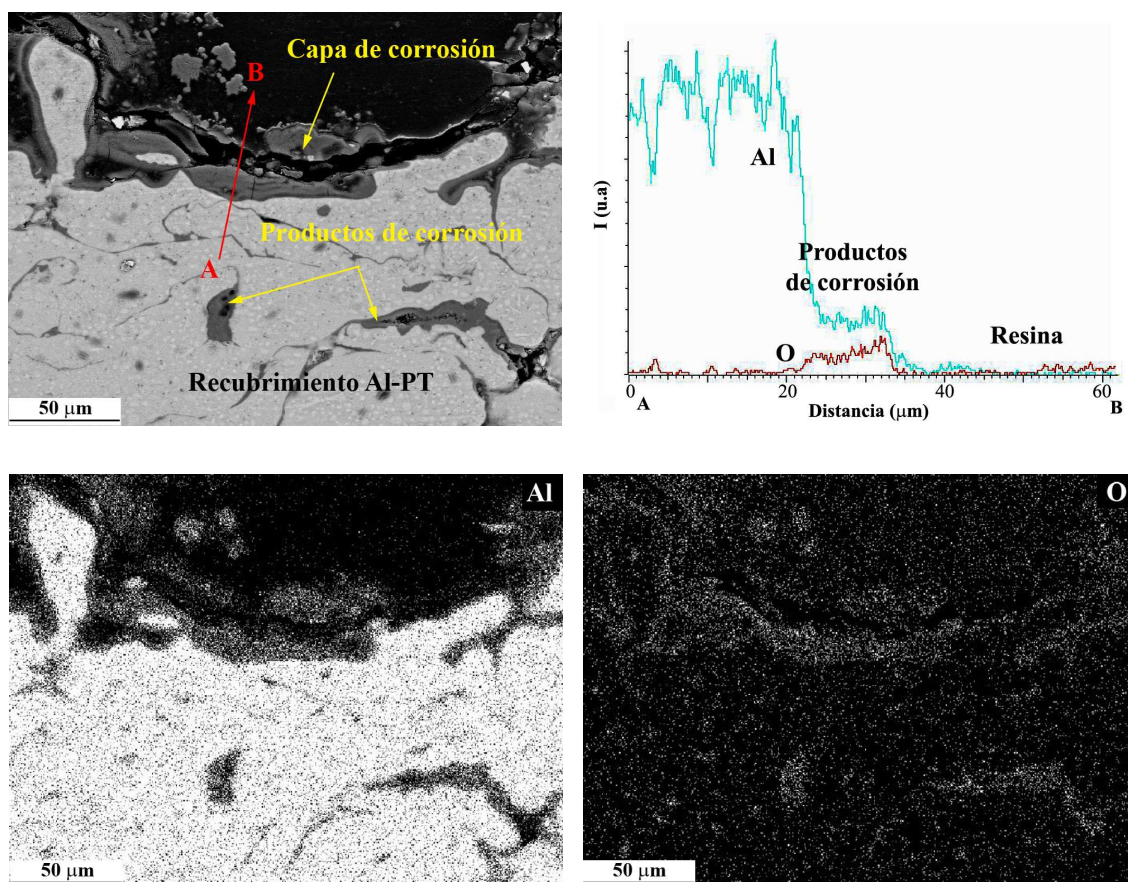


Figura 88. Detalle de la corrosión superficial en el recubrimiento Al–PT sobre la aleación AZ31, mapas de rayos X del Al y O y análisis EDX a lo largo de la línea A–B después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

Por otra parte, la Figura 89 muestra el estudio de la capa de corrosión formada en la aleación AZ31 recubierta con Al–(PT+PF) después de 28 días de inmersión en solución salina. Se observa que la capa de corrosión es más homogénea y con un espesor de los óxidos/hidróxidos de aluminio de aproximadamente 4 µm. A diferencia del caso

anterior el proceso de compactación en frío a 32 MPa de los recubrimientos de Al proporciona a las aleaciones de Mg un alto grado de protección ya que no se observan productos de corrosión en el interior de estos recubrimientos.

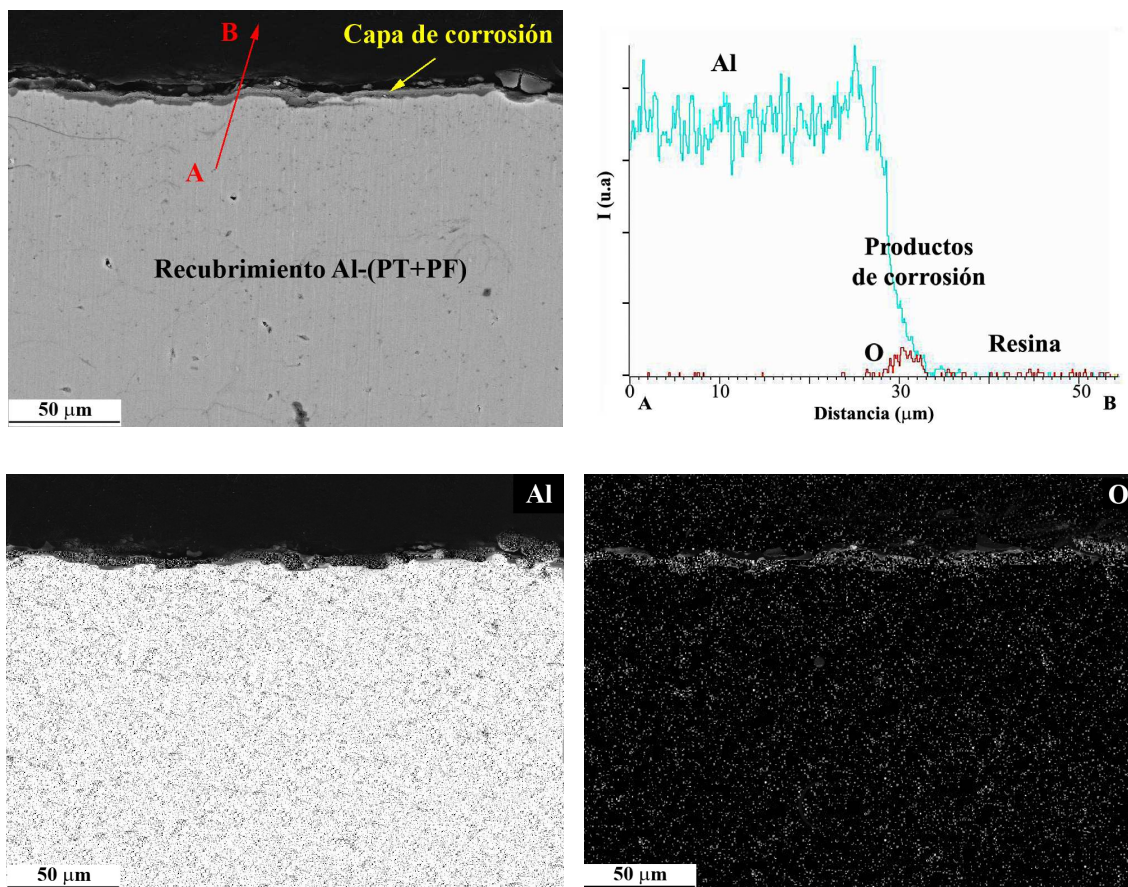


Figura 89. Detalle de la corrosión en el recubrimiento Al-(PT+PF) sobre la aleación AZ31, mapas de rayos X del Al y O y análisis EDX a lo largo de la línea A-B después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

c) Materiales con recubrimientos de Al-11Si por proyección térmica

En la Figura 90 se muestra el aspecto superficial de las aleaciones AZ31 y AZ80 con recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) después de 7 y 28 días de inmersión en solución salina respectivamente. A diferencia del aspecto superficial observado en los recubrimientos de Al (Fig.86) el grado de corrosión para estos recubrimientos Al-11Si es mucho mayor. Se observan superficies totalmente cubiertas con productos de

corrosión voluminosos y agrietados. Por otro lado, el grado de corrosión es menor en los recubrimientos consolidados con aplicación de presión en frío.

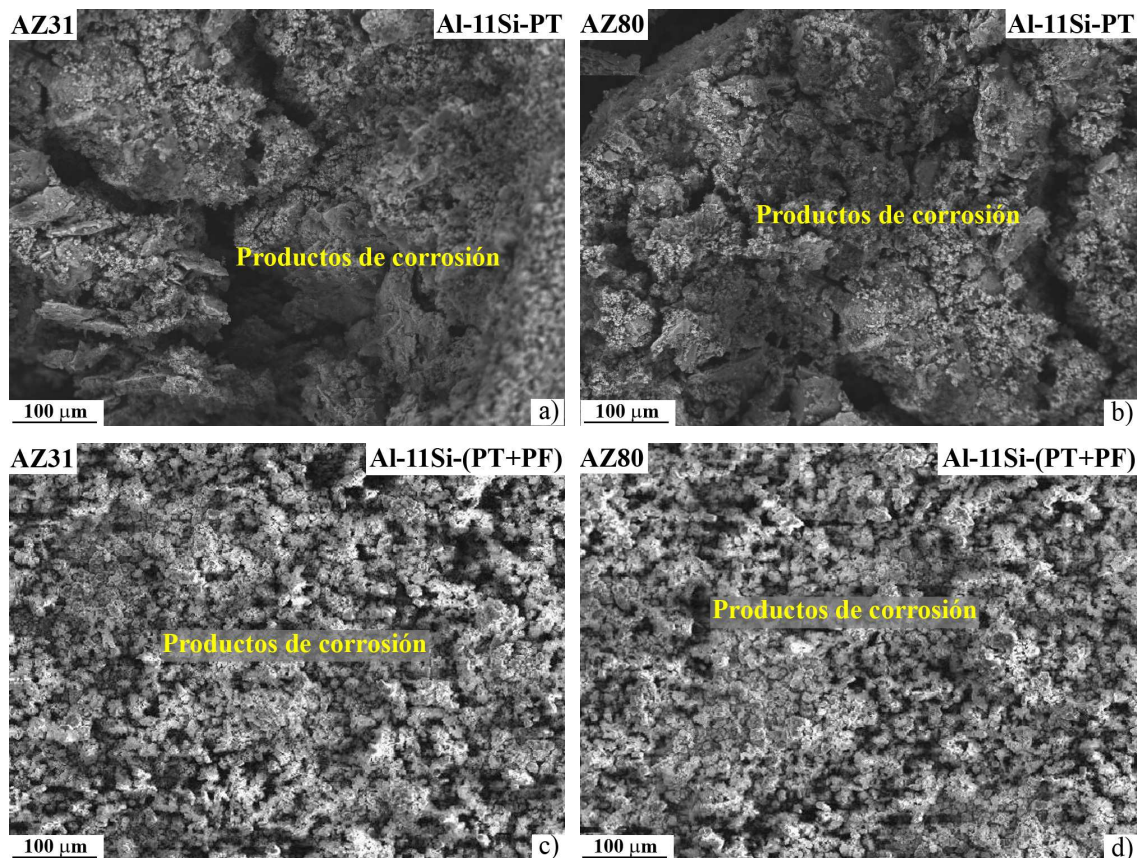


Figura 90. Aspecto superficial de las aleaciones AZ31 y AZ80 recubiertas con (a–b) Al–11Si–PT y (c–d) Al–11Si–(PT+PF) después de 7 y 28 días de inmersión en 3,5% NaCl respectivamente.

Las secciones transversales de las aleaciones con recubrimientos Al–11Si–PT y Al–11Si–(PT+PF) se muestran en la Figura 91, donde se observa el elevado grado de corrosión para las muestras con recubrimientos Al–11Si–PT. Se produce corrosión galvánica de los sustratos de Mg y en la intercara sustrato/recubrimiento se forma una capa gruesa (~350 μm) de productos de corrosión que origina el desprendimiento de los recubrimientos.

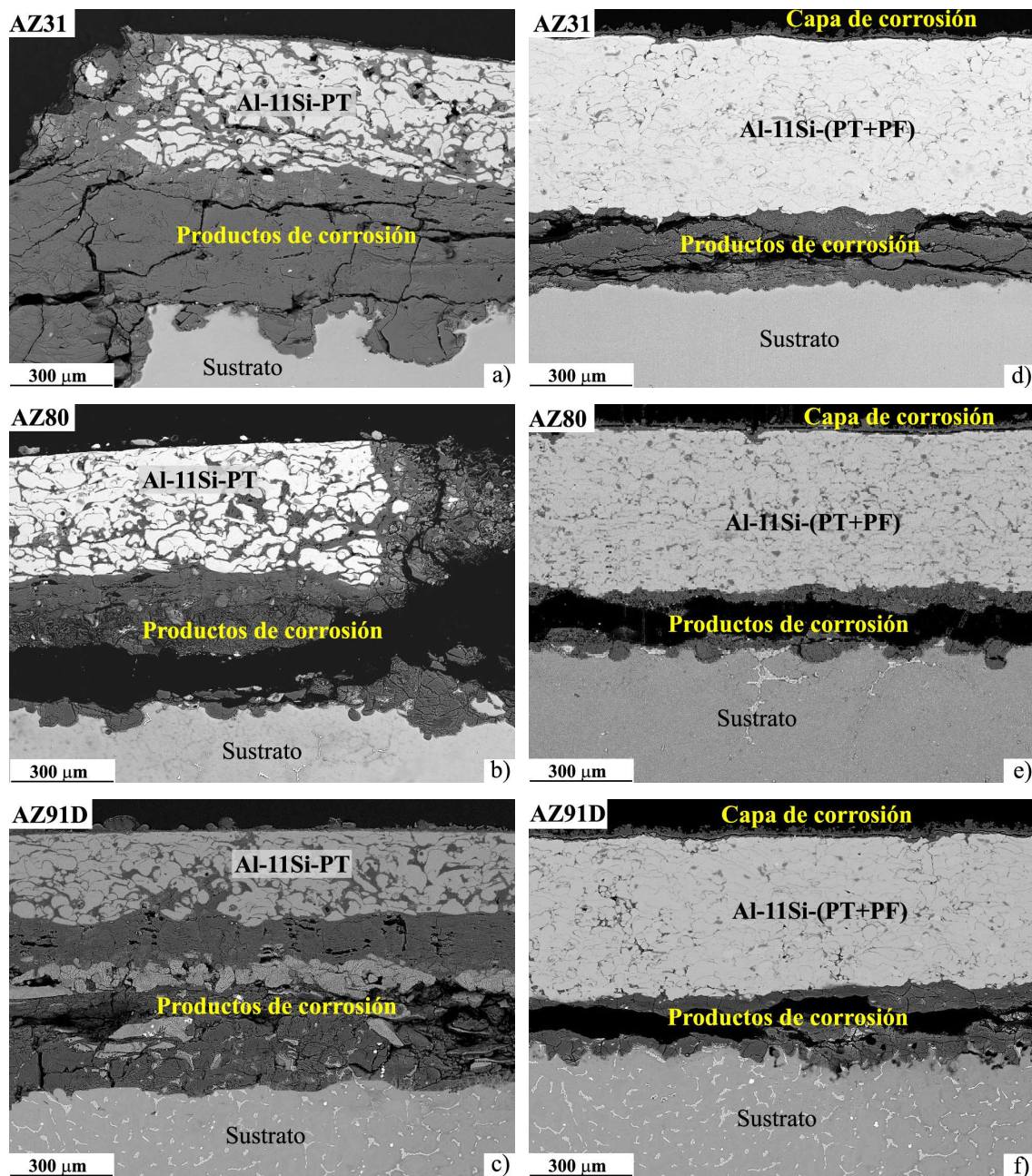


Figura 91. Micrografías BSE de las secciones transversales de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D recubiertas con (a–c) Al–11Si–PT y (d–f) Al–11Si–(PT+PF) después de 7 y 28 días de inmersión en 3,5% NaCl respectivamente.

En las muestras con recubrimientos Al–11Si–(PT+PF) se observa en la superficie exterior de éstos la formación de una capa fina de productos de corrosión, probablemente óxidos/hidróxidos de Al con espesor de ~15–25 μm, mientras que en el interior de los recubrimientos Al–Si apenas se observan signos severos de corrosión, no

obstante el estudio de la intercara sustrato/recubrimiento también muestra corrosión galvánica de los sustratos de Mg después del ensayo de 28 días, con formación de una capa de productos de corrosión con espesor de 170–210 μm . Este ataque por corrosión no es tan severo como en el caso de las aleaciones con recubrimientos Al–11Si–PT, pero estos resultados indican que ambos recubrimientos, aunque en menor medida los recubrimientos consolidados por presión en frío, son permeables a la solución salina y no proporcionan a los sustratos de magnesio suficiente protección contra la corrosión en 3,5% NaCl. Por tanto, son necesarias mejoras en el proceso de proyección térmica y/o en el tratamiento posterior.

En la Figura 92 se presenta un detalle del recubrimiento Al–11Si–PT después de 7 días en 3,5% NaCl donde se aprecia tanto el elevado grado de porosidad como la formación de productos de corrosión ricos en Al por todo el recubrimiento, probablemente debido a la interconexión de poros tal y como se observa en los mapas de rayos X.

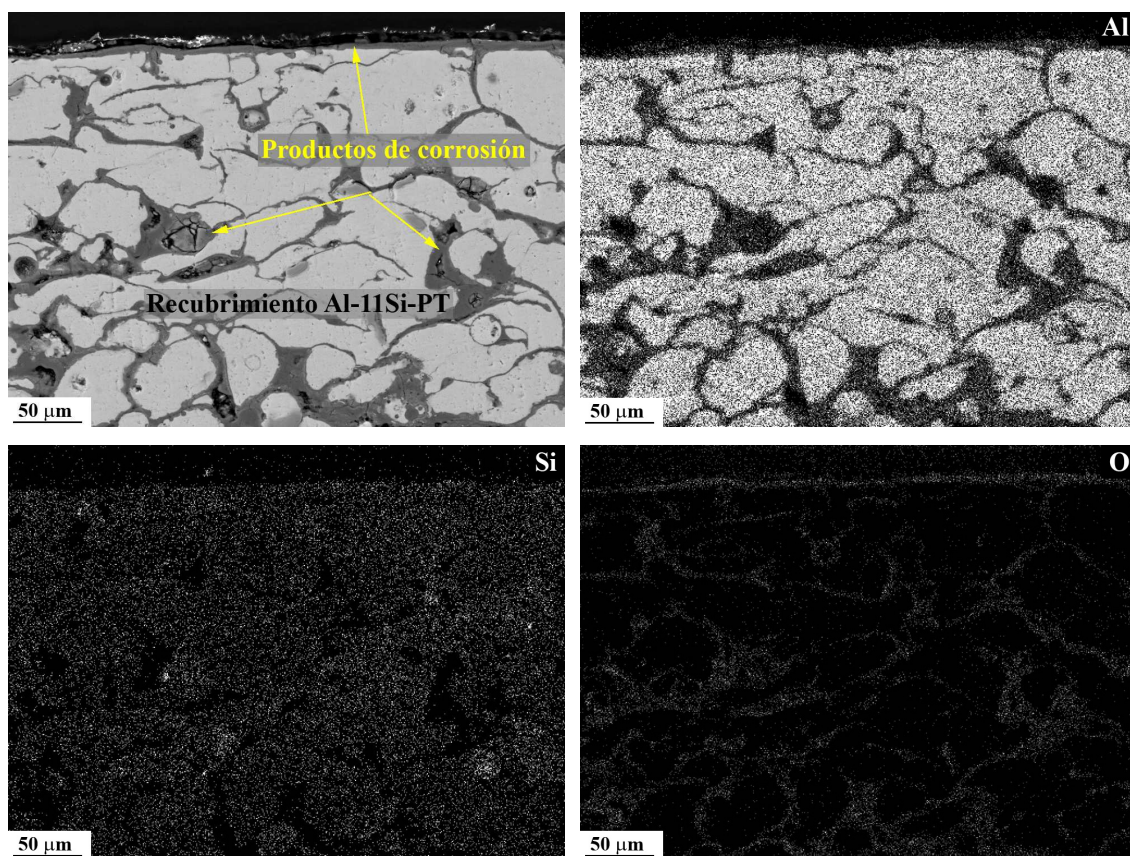


Figura 92. Detalle del recubrimiento Al–11Si–PT y mapas de rayos X de los elementos Al, Si y O después de 7 días de inmersión en 3,5% NaCl.

Los mapas de rayos X realizados para la aleación AZ91D con recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) (Fig.93) muestran la formación de dos tipos de productos de corrosión. Por un lado se observan óxidos/hidróxidos de Al en la superficie de los recubrimientos y óxidos/hidróxidos de Mg en la intercara entre recubrimiento y el sustrato a consecuencia de la corrosión galvánica que no se observaba en los recubrimientos Al-(PT+PF). Esto probablemente se debe a la elevada resistencia mecánica de los polvos Al-11Si que no permiten la misma reducción de la porosidad durante el proceso de prensado en frío en comparación con los polvos de Al [321], lo que permite una mayor facilidad de acceso del medio agresivo al sustrato de magnesio.

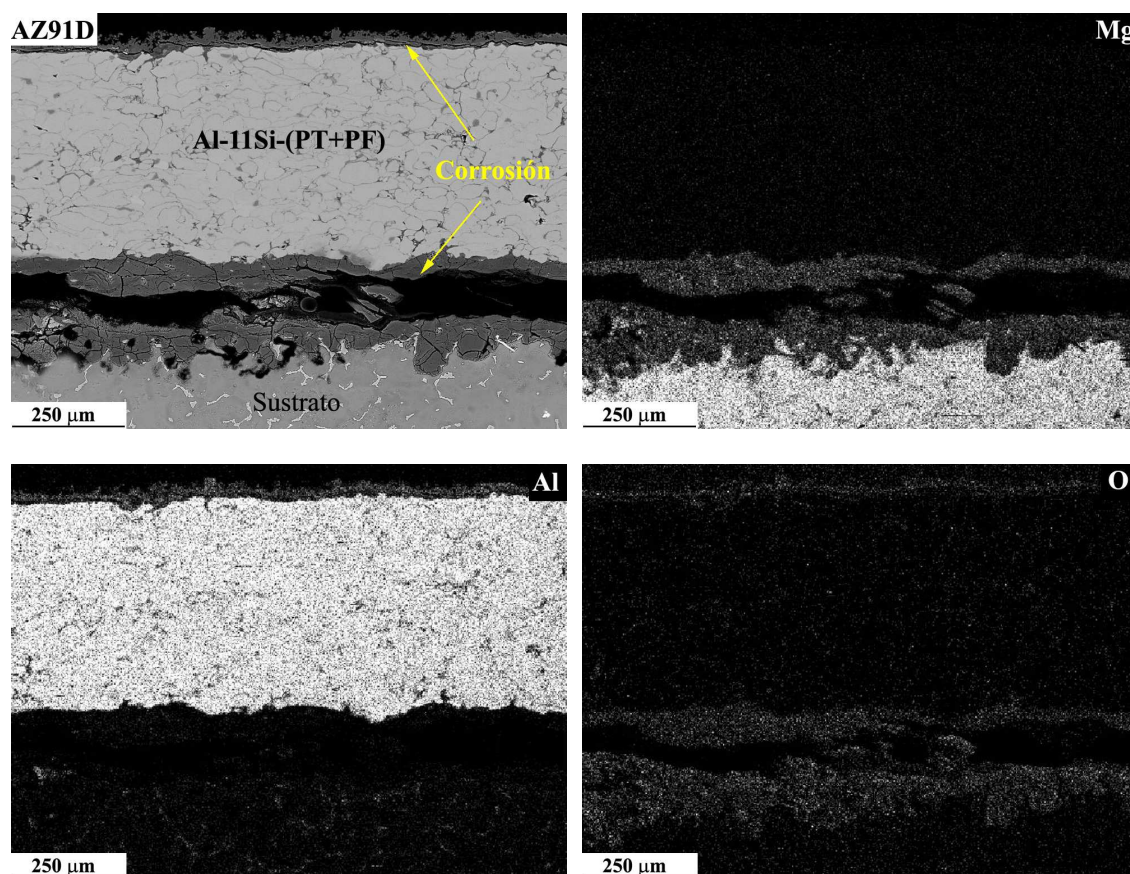


Figura 93. Micrografías BSE de la sección transversal de la aleación AZ91D con recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

d) Materiales con tratamiento láser

La Figura 94 muestra el aspecto superficial después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D tratadas con láser.

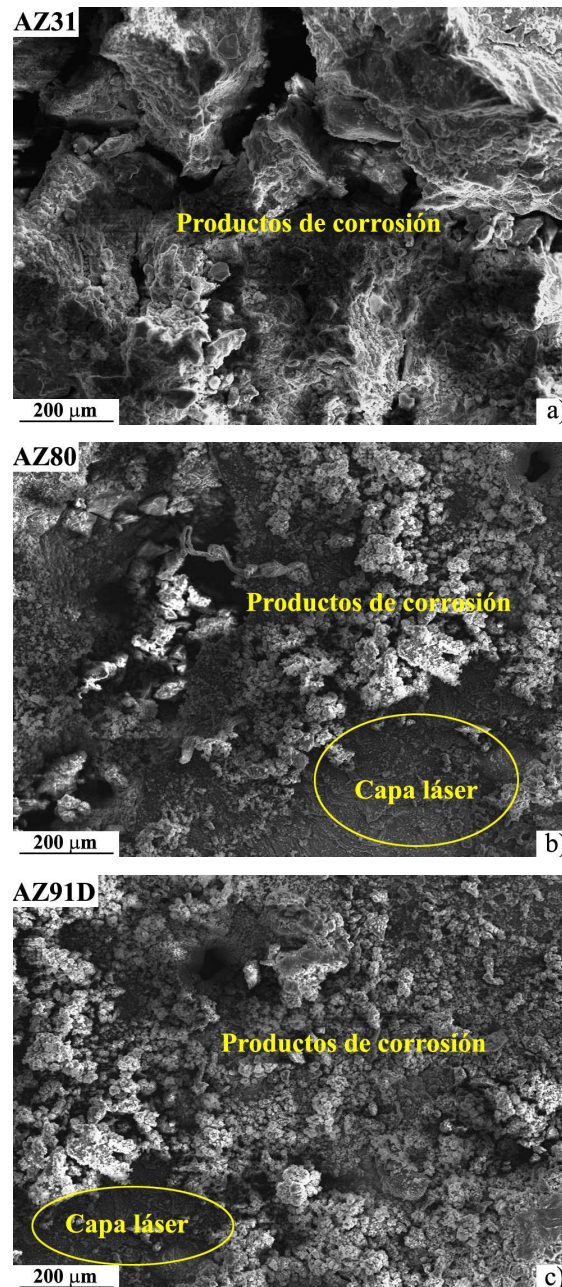


Figura 94. Aspecto superficial de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D con tratamiento superficial láser después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.



En la aleación AZ31 se observa la formación de productos de corrosión en toda la superficie a consecuencia de la elevada susceptibilidad de esta aleación al ataque por corrosión a pesar de la presencia de la capa láser, que probablemente se debe a que su contenido en Al es sólo del 3%. De este modo, después de 28 días la capa láser en la aleación AZ31 ha quedado completamente destruida. En el caso de las aleaciones AZ80 y AZ91D el grado de corrosión es menos severo que el observado en los materiales sin tratar debido posiblemente a dos factores; la formación de una red densa y homogénea de probablemente fase β , que es más resistente a la corrosión que la fase α -Mg [343] y al enriquecimiento en Al que se produce en la capa láser y que le confiere propiedades pasivas. No obstante, en las condiciones agresivas de ensayo, la capa láser no es del todo protectora y se observan zonas donde se produce un elevado grado de corrosión de los sustratos de magnesio.

En la Figura 95 se muestran las secciones transversales de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D con tratamiento superficial láser después de 28 días en solución salina.

En la aleación AZ31 se observa que la capa láser está casi totalmente destruida y se produce corrosión generalizada mientras que las aleaciones AZ80 y AZ91D muestran disolución selectiva de la fase α , aunque menor número en comparación con las aleaciones sin tratar, con destrucción parcial de la capa láser. El avance de la corrosión en estas aleaciones es menor que el de la aleación AZ31 debido al efecto barrera del agregado laminar en la aleación AZ80 y de la fase β en la aleación AZ91D. Resultados similares se han observado en aleaciones de Mg tratadas con láser bajo las mismas condiciones [330].

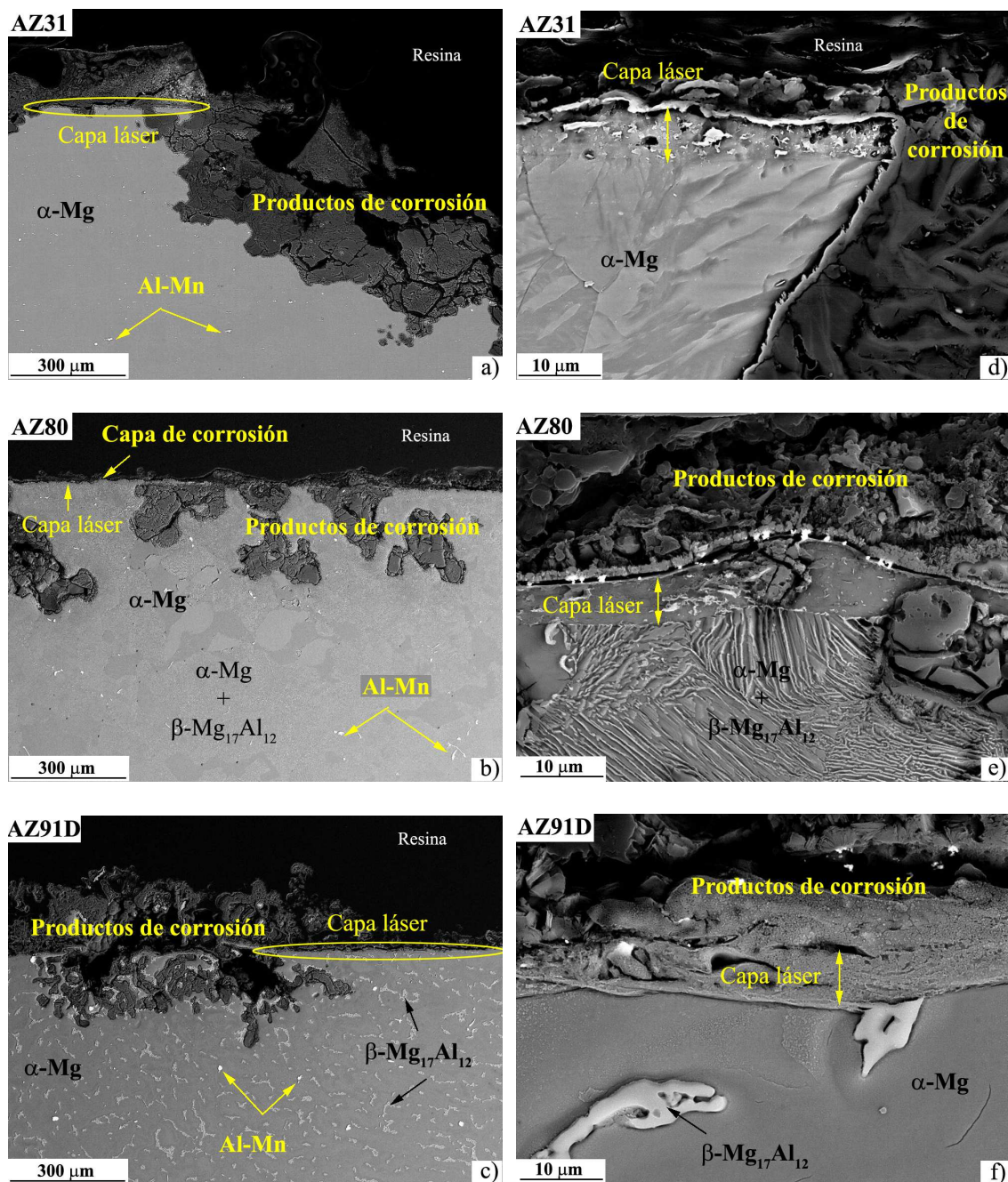


Figura 95. Micrografías BSE de las secciones transversales de las aleaciones (a,d) AZ31, (b,e) AZ80 y (c,f) AZ91D con tratamiento superficial láser después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

Mediante el análisis EDX realizado en la aleación AZ91D tratada con láser después de 28 días de inmersión en solución salina (Fig.96), se observa que los productos de corrosión formados en la superficie de la capa láser están constituidos por óxidos/hidróxidos de Mg. Además se observa un aumento en el contenido de Al en la

capa láser respecto a la matriz. El enriquecimiento en Al en la capa láser retrasa el avance de la corrosión de los sustratos.

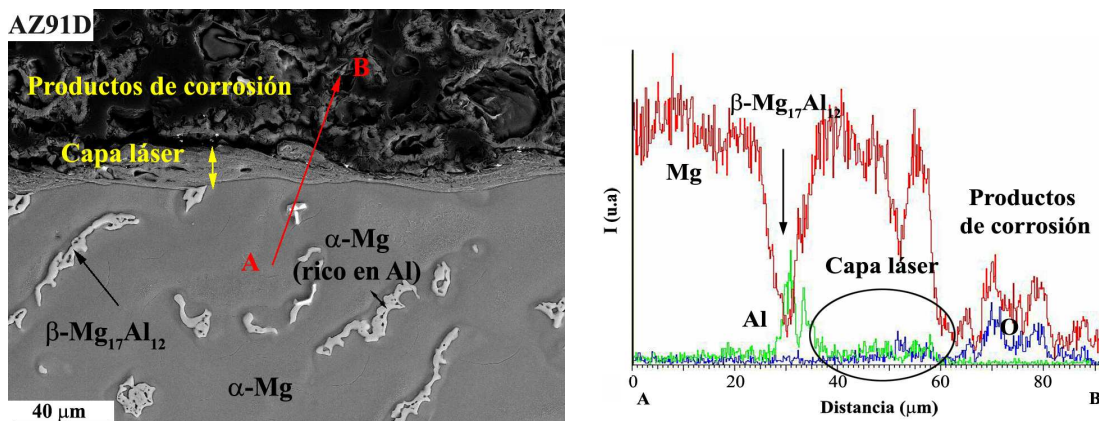


Figura 96. Micrografía BSE de la sección transversal de la aleación AZ91D tratada con láser y análisis EDX a lo largo de la línea A–B después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

4.2.5. Caracterización de los productos de corrosión por DRX

El estudio por difracción de rayos X de incidencia rasante (1°) de la capa de productos de corrosión formada en el Mg y sus aleaciones sin tratar después de 28 días de inmersión (6 horas para el Mg) en 3,5% NaCl muestra brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) como producto principal de corrosión (Fig.97). Los picos de brucita muestran mayor intensidad en el Mg y la aleación AZ31 debido al mayor grado de corrosión de estos dos materiales que da lugar a una capa más gruesa de productos de corrosión. También se observa hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como producto de corrosión, probablemente debido a la disolución del CO_2 atmosférico que reacciona con la brucita [344].

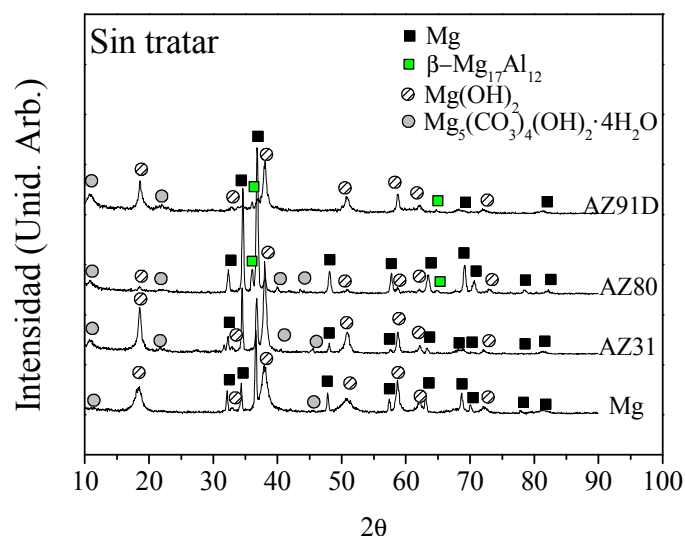


Figura 97. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales sin tratar después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

En la Figura 98 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras con recubrimientos de Al (Al-PT y Al-(PT+PF)) después del ensayo de corrosión en 3,5% NaCl. Se observan picos de bayerita (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como principal producto de corrosión debido a la corrosión superficial de los recubrimientos base Al. Este producto de corrosión es habitual en materiales base Al expuestos a medios salinos [340,345].

Por otro lado, la capa de corrosión que se forma en las muestras con recubrimientos Al-11Si-PT consiste en bayerita (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e hidrotalcita ($\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$), lo que indica que se produce corrosión de los sustratos de magnesio para estas muestras (Fig.99). En el caso de las muestras con recubrimientos Al-PT, también se forman productos de corrosión de Mg en la intercara sustrato/recubrimiento, de acuerdo con los resultados por microscopía electrónica de barrido, aunque no se detectan por DRX debido al bajo ángulo de incidencia utilizado y al elevado espesor de los recubrimientos depositados.

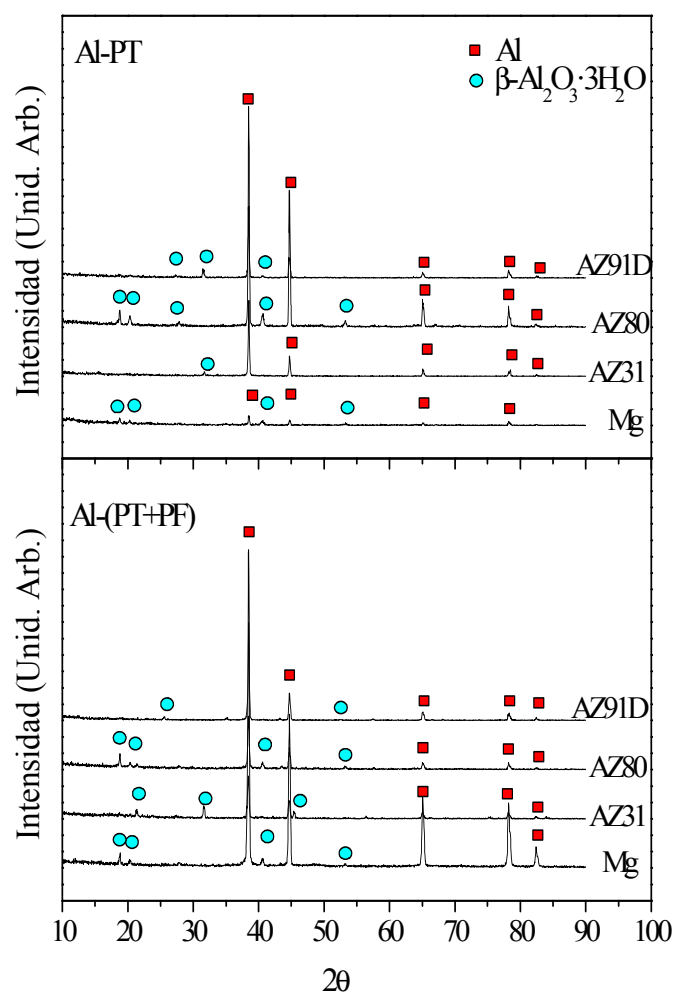


Figura 98. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

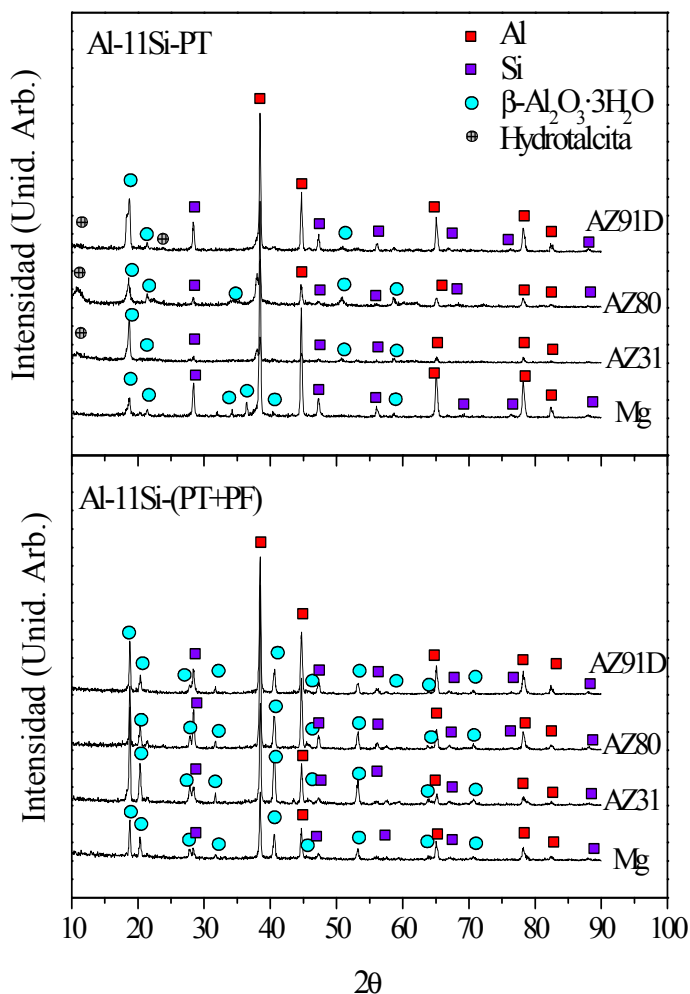


Figura 99. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

Los difractogramas de rayos X para las muestras con tratamiento superficial láser después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl (Fig.100) muestran picos de brucita como principal producto de corrosión además de carbonatos que probablemente se forman por reacción de la brucita con el CO_2 de la atmósfera. Por tanto, la presencia de la capa láser no altera la composición de los productos de corrosión. En cualquier caso, es necesario tener en cuenta que existe la posibilidad de formación de productos de corrosión amorfos que no se pueden identificar mediante difracción de rayos X.

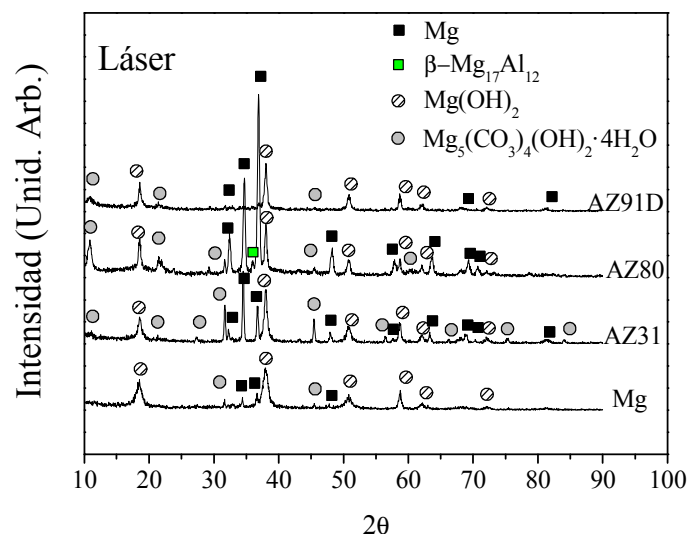


Figura 100. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con tratamiento superficial láser después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

4.2.6. Conclusiones parciales

1. Las aleaciones de Mg estudiadas muestran ataque severo por corrosión en solución 3,5% NaCl caracterizado por la nucleación y crecimiento de productos de corrosión de magnesio (brucita e hidromagnesita) debido a la disolución de la matriz α -Mg. El grado de ataque depende principalmente del contenido en Al en la composición de la aleación y de la microestructura. Un aumento en el contenido de Al en las aleaciones AZ mejora la resistencia a la corrosión en comparación al Mg puro comercial entre 1–2 órdenes de magnitud. El estudio del inicio de ataque en la aleación AZ31 muestra corrosión preferente alrededor de las partículas de Al-Mn (Al_8Mn_5 , $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, Al_2Mn , etc con un contenido en hierro inferior a 1,8% atómico) que muestran una diferencia de potencial de aproximadamente 300 mV respecto a la matriz de Mg y posterior formación de una capa de productos de corrosión poco protectora. Las razones de la elevada resistencia a la corrosión de la aleación AZ80 se asocian con un doble mecanismo. Por un lado la disolución de la matriz de Mg durante el ataque por corrosión favorece una capa enriquecida en Al en los productos de corrosión que



aporta mayor protección que la capa de corrosión formada por $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por otro lado, la microestructura laminar fina de fase β forma una barrera frente a la corrosión. La aleación AZ91D a pesar de tener mayor contenido en Al en su composición, presenta peor resistencia a la corrosión que la aleación AZ80, posiblemente asociado con un bajo contenido en Al en la solución sólida de las dendritas primarias α -Mg. En este caso la resistencia a la corrosión de la aleación se debe a la presencia de una red de agregado eutéctico con alto contenido en Al que limita el avance de la corrosión, aunque también hay una delgada capa de productos de corrosión enriquecida en Al. Un aumento en el tiempo de inmersión disminuye resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg y disuelve al Mg metal después de 24 horas de inmersión, lo que indica el bajo carácter protector de los productos de corrosión.

2. Los recubrimientos Al-PT aportan bajo grado de protección a los sustratos en la solución ensayada debido a que la interconexión de poros entre las partículas de Al proyectadas facilita la penetración del medio agresivo hasta los sustratos y la consiguiente corrosión galvánica con formación de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) que facilita el desprendimiento de los recubrimientos para tiempos de inmersión prolongados. También se observan productos de corrosión de Al (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tanto en la superficie como en las cavidades de los recubrimientos. La aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío produce recubrimientos más homogéneos con reducción significativa de la porosidad y con mejor adherencia entre el recubrimiento y el sustrato. En consecuencia se mejora la resistencia a la corrosión de todos los materiales estudiados entre 1–2 órdenes de magnitud en comparación con los recubrimientos Al-PT y 2–3 órdenes de magnitud con respecto a los materiales sin tratar. También se pone de manifiesto la aparición de una zona pasiva de hasta 500 mV en las curvas de polarización. La caracterización de los productos de corrosión, muestra formación de una capa fina de 4 μm en la capa superficial de estos recubrimientos sin observarse degradación en el interior de éstos o en la intercara sustrato/recubrimiento, lo que justifica la no influencia de la composición y microestructura de los sustratos de magnesio en el



comportamiento a la corrosión incluso para tiempos de inmersión prolongados (28 días).

3. Los recubrimientos Al-11Si presentan peor resistencia a la corrosión que los recubrimientos con proyección de polvos de Al debido al mayor grado de porosidad de los recubrimientos, probablemente debido a la mayor resistencia mecánica de las partículas Al-11Si que hace que los recubrimientos se desprendan para tiempos inferiores a una semana de inmersión en 3,5% NaCl. La consolidación de los recubrimientos mediante aplicación de presión en frío disminuye el grado de porosidad, no obstante se observa corrosión galvánica entre el sustrato y el recubrimiento después de 28 días de inmersión, lo que indica que el tratamiento de compactación aplicado es insuficiente para sellar los poros debido a la baja plasticidad del polvo Al-11Si. La resistencia a la corrosión para los materiales con estos recubrimientos mejora en 1 orden de magnitud en comparación con los materiales sin tratar y con recubrimientos Al-11Si-PT pero es 1-2 órdenes de magnitud inferior a los recubrimientos Al-(PT+PF).
4. En las muestras con tratamiento superficial láser la corrosión es menos severa que en las muestras sin tratar. Esta mejora se debe a la fusión y disolución de los compuestos intermetálicos tras el tratamiento láser que reduce la actividad catódica de la capa láser reduciendo por tanto la corrosión localizada, además de que se produce un enriquecimiento en Al, lo que aporta ciertas propiedades pasivas a la capa. No obstante en las condiciones de ensayo estudiadas, la capa láser se destruye parcialmente para tiempos superiores a 7 días debido a su bajo espesor (5-10 μm) y a que la corrosión avanza a través de los sustratos, mostrando por tanto a altos tiempos de inmersión, valores de corrosión similares a los obtenidos para los materiales sin tratar. Los productos de corrosión son similares a los formados en los materiales sin tratar.

4.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERA SALINA

4.3.1. Ensayos gravimétricos

a) Materiales sin tratar

En la Figura 101 se muestran las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina de acuerdo con la norma ASTM B117, donde se representa la ganancia de masa en función del tiempo de exposición a una atmósfera salina con 5% en masa NaCl a 35 ± 1 °C, para todos los materiales estudiados antes de someterlos a tratamientos de modificación superficial.

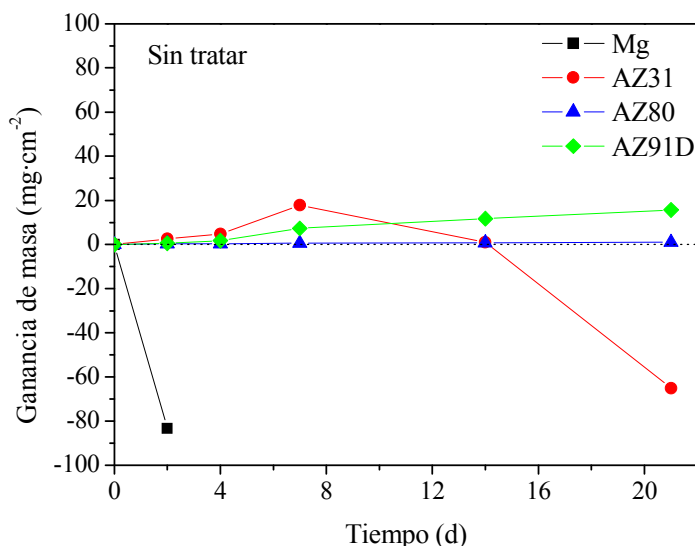


Figura 101. Variación en masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para los materiales objeto de estudio.

Tanto el Mg como la aleación AZ31 muestran grandes pérdidas de masa, lo que indica su baja resistencia a la corrosión en este medio. El Mg muestra la degradación más rápida con más del 80% de la pérdida de masa inicial después de 2 días de exposición a la atmósfera salina. Mientras que la aleación AZ31 (3% masa Al) muestra ganancias de masa durante los primeros 7 días, asociado con la formación de productos de corrosión de color blanco en su superficie, y posteriormente pérdidas de masa graduales hasta el final del ensayo. Este comportamiento se debe probablemente a la formación de una



capa de productos de corrosión no protectora y de baja adherencia. Por otro lado, las aleaciones AZ80 y AZ91D muestran ligeras y continuas ganancias de masa durante todo el ensayo ($1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la aleación AZ80 y $16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la aleación AZ91D después de 21 días de exposición en la atmósfera salina) asociadas a la formación de productos de corrosión que aportan mayor grado de protección, probablemente óxidos y/o hidróxidos de magnesio.

El efecto beneficioso del aluminio en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones ensayadas se observa tanto en los resultados gravimétricos como en la apariencia superficial después del ensayo de corrosión como se discutirá más tarde (apartado 4.3.2.).

b) Materiales con recubrimientos de Al y Al-11Si por proyección térmica

En la Figura 102 se muestran las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para cada tratamiento aplicado.

Para los materiales con recubrimientos Al-PT se observa poca resistencia a la corrosión con ganancias de masa en el intervalo $35\text{--}70 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ después de 14–21 días de exposición. El Mg y la aleación AZ31 se degradaron después de 14 días de exposición a la atmósfera salina. Al igual que en los materiales sin tratar, se observa que la mayor ganancia de masa la presenta el Mg seguido de la aleación AZ31, AZ91D y AZ80, lo que sugiere que probablemente el medio agresivo ha llegado hasta el sustrato a través de la estructura porosa de los recubrimientos, de modo que la resistencia a la corrosión viene, de nuevo, determinada por la concentración de Al y microestructura de las aleaciones.

Por otro lado, los materiales con recubrimientos consolidados por aplicación de presión en frío (Al-(PT+PF)) muestran buena resistencia a la corrosión, con valores relativamente bajos de ganancia en masa ($< 7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) al final del ensayo e inferiores a los obtenidos para los materiales sin tratar.

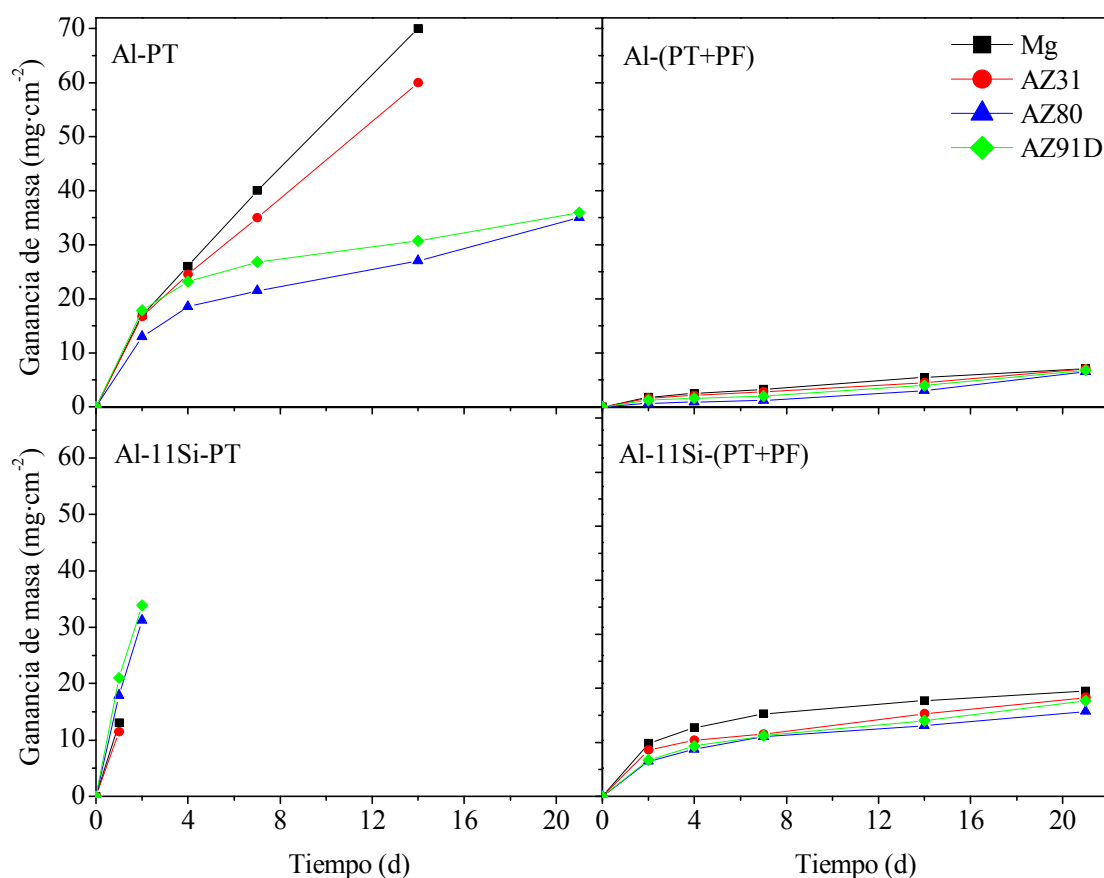


Figura 102. Variación en masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para cada tratamiento superficial ensayado.

Debido a la gran porosidad que presentan (mucho mayor que los recubrimientos de Al) los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT, el electrolito contacta con mayor facilidad con los sustratos de Mg originando el desprendimiento de los recubrimientos después de 1 día de exposición para el Mg y la aleación AZ31 y 2 días para las aleaciones AZ80 y AZ91D. Los valores de ganancia de masa obtenidos para las aleaciones AZ80 y AZ91D después de 2 días en el medio agresivo son de aproximadamente 2 órdenes de magnitud superiores a los obtenidos para las mismas aleaciones sin tratar.

Cuando estos recubrimientos se consolidan por aplicación de presión en frío, los valores de ganancia en masa disminuyen considerablemente debido a la drástica reducción de la porosidad. El efecto del contenido en aluminio y de la microestructura de las aleaciones

no afecta sustancialmente al comportamiento a la corrosión de estas aleaciones, obteniéndose ganancias de masa similares, en el intervalo $15,7\text{--}19,5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ después de 21 días de exposición en la atmósfera salina.

En la Figura 103 se muestran las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para cada material en función del tratamiento aplicado con objeto de observar claramente el efecto de los recubrimientos aplicados.

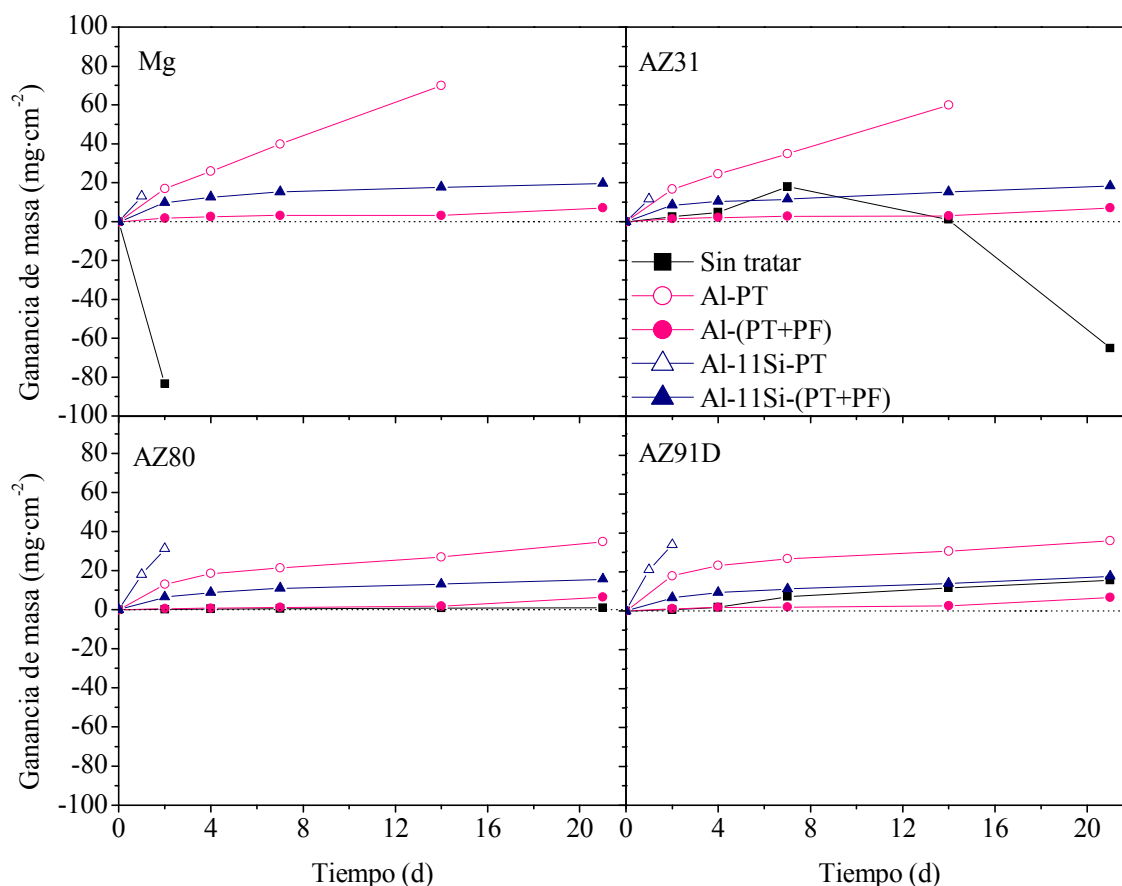


Figura 103. Variación en masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para cada material según el tratamiento superficial.

Se puede observar que el recubrimiento que presenta peor comportamiento a la corrosión es el Al-11Si-PT, que experimenta las mayores ganancias en masa y se desprende después de 2 días de ensayo probablemente debido a fenómenos de corrosión galvánica entre los recubrimientos y los sustratos. Mientras que el recubrimiento con

mejor comportamiento a la corrosión es el Al-(PT+PF), con el cual los materiales permanecen prácticamente inalterados. Se observa como, sobre todo para las aleaciones AZ80 y AZ91D, a tiempos superiores a 7 días para todos los recubrimientos a excepción de los Al-11Si-PT que se desprenden, la trayectoria de las curvas sigue una tendencia asintótica, normalmente asociada con la formación de una capa protectora o al menos parcialmente protectora de productos de corrosión, probablemente de bayerita (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que es el producto de corrosión más común para materiales base aluminio en este tipo de atmósferas [340,345]. Esta tendencia también se observa en las aleaciones sin tratar para las aleaciones AZ80 y AZ91D, donde se forma una película de corrosión probablemente de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tal como ocurría en los ensayos de inmersión.

c) Materiales con tratamiento superficial láser

Las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para los materiales con tratamiento superficial láser se muestran en la Figura 104.

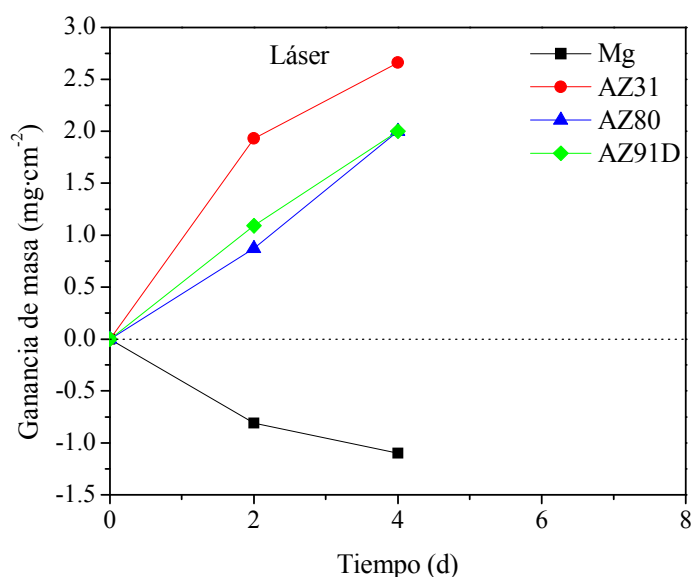


Figura 104. Variación en masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para los materiales con fusión superficial láser.



El ensayo se detuvo a los 4 días, tras observar picaduras en la capa láser. Para el Mg se observan pérdidas de masa de hasta $1,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ después de 4 días, que son aproximadamente dos órdenes de magnitud inferiores que las obtenidas para el Mg sin tratar después de 2 días de ensayo ($84 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Mientras que para la aleación AZ31 se observa una ganancia en masa de $2,66 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ que es menor al valor obtenido para la aleación sin tratar después de 4 días de ensayo ($4,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), lo que indica que el tratamiento láser aunque no protege totalmente a las aleaciones en estos medios tan agresivos, sí retrasa su degradación. No obstante los valores de ganancia en masa obtenidos para las aleaciones AZ80 y AZ91D después de 4 días en cámara de niebla salina son similares a los obtenidos para las mismas aleaciones sin tratar ($2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Esto sugiere que a pesar de que la capa láser tiene mayor contenido en Al (aproximadamente 10% masa) y una redistribución de fases, su comportamiento es similar al de los materiales sin tratar, lo que sugiere la gran importancia de defectos sobre la capa láser tales como grietas y poros, lo que unido al poco espesor de esta capa ($5\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$) justifican su bajo efecto protector.

d) Leyes cinéticas

En la Tabla 18 se muestran las leyes cinéticas experimentales obtenidas para todos los materiales expuestos al medio agresivo, donde los datos se aproximan bien a una ecuación lineal: ($y = kt$), siendo “y” la ganancia de masa, k una constante de proporcionalidad y “t” el tiempo de inmersión, o a una ecuación parabólica: ($y^2 = kt$).

Para los materiales sin tratar la mayor velocidad de corrosión se observa para el Mg (con pérdidas de $55 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), disolviéndose tras dos días de exposición al medio agresivo. La velocidad de corrosión se reduce considerablemente para las aleaciones AZ80 y AZ91D con mayor contenido en Al comparadas con el Mg y la aleación AZ31. Por ejemplo, la aleación AZ80 muestra velocidades de corrosión de ~ 300 y 50 veces más bajas que el Mg y la aleación AZ31 respectivamente. Por tanto, a partir de las curvas de los ensayos gravimétricos y de los datos cinéticos se concluye que la composición de la matriz de los materiales, en concreto el contenido en Al, tiene gran importancia en el comportamiento a la corrosión de estas aleaciones.



Tabla 18. Leyes cinéticas experimentales obtenidas a partir del ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina (5% NaCl, 35 °C) para todos los materiales en función del tratamiento superficial aplicado.

Material	Leyes cinéticas: $y = bt / y^2 = bt$ [y (mg·cm ⁻²); t (d)]			r ²
Mg (99,9%)	Sin tratar	$y = -55t$	$0 \leq t \leq 2$	1
	Al-PT	$y = 4,8t$	$0 \leq t \leq 14$	0,99
	Al-(PT+PF)	$y = 0,3t$	$0 \leq t \leq 21$	0,96
	Al-11Si-PT	$y = 13t$	$0 \leq t \leq 1$	1
	Al-11Si-(PT+PF)	$y^2 = 10,7t$	$0 \leq t \leq 21$	0,98
	Láser	$y = -0,3t$	$0 \leq t \leq 4$	0,96
AZ31	Sin tratar	$\begin{cases} y = 2,8t \\ y = -8,7t \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \leq t \leq 7 \\ 7 \leq t \leq 21 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,95 \\ 0,99 \end{cases}$
	Al-PT	$y = 4,0t$	$0 \leq t \leq 14$	0,99
	Al-(PT+PF)	$y = 0,3t$	$0 \leq t \leq 21$	0,97
	Al-11Si-PT	$y = 11,5t$	$0 \leq t \leq 1$	1
	Al-11Si-(PT+PF)	$y^2 = 9,2t$	$0 \leq t \leq 21$	0,99
	Láser	$y = 0,7t$	$0 \leq t \leq 4$	0,96
AZ80	Sin tratar	$y = 0,2t$	$0 \leq t \leq 21$	0,98
	Al-PT	$y^2 = 41,8t$	$0 \leq t \leq 21$	0,98
	Al-(PT+PF)	$y = 0,3t$	$0 \leq t \leq 21$	0,93
	Al-11Si-PT	$y = 15,6t$	$0 \leq t \leq 2$	0,98
	Al-11Si-(PT+PF)	$y^2 = 7,7t$	$0 \leq t \leq 21$	0,99
	Láser	$y = 0,5t$	$0 \leq t \leq 4$	0,98
AZ91D	Sin tratar	$y = 1,5t$	$0 \leq t \leq 21$	0,99
	Al-PT	$y^2 = 28,3t$	$0 \leq t \leq 21$	0,98
	Al-(PT+PF)	$y = 0,3t$	$0 \leq t \leq 21$	0,97
	Al-11Si-PT	$y = 16,9t$	$0 \leq t \leq 2$	0,96
	Al-11Si-(PT+PF)	$y^2 = 8,7t$	$0 \leq t \leq 21$	0,99
	Láser	$y = 0,5t$	$0 \leq t \leq 4$	0,99



El Mg y la aleación AZ31 con recubrimientos Al-PT muestran una tendencia lineal, mientras que estos recubrimientos sobre las aleaciones AZ80 y AZ91D presentan una tendencia parabólica. Este comportamiento se asocia probablemente a la formación de una capa de productos de corrosión estable que limita el acceso del medio agresivo hacia los sustratos.

Para las muestras con recubrimientos Al-(PT+PF) la velocidad de corrosión es menor que para los materiales sin tratar e idéntica ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) para todos los materiales con este recubrimiento, lo que indica que el tratamiento posterior mediante la aplicación de presión en frío produce una barrera efectiva entre los sustratos de Mg y el medio.

Los recubrimientos Al-11Si-PT no aportan protección a los sustratos ya que presentan velocidades de corrosión entre 1 y 2 órdenes de magnitud superiores que los materiales sin tratar. La aplicación de un tratamiento posterior de prensado en frío sobre estos recubrimientos muestra una tendencia parabólica, en donde se observa una ligera mayor velocidad de corrosión en el Mg y la aleación AZ31 ($9\text{--}10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) que para las aleaciones AZ80 y AZ91D ($7\text{--}8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) por lo que parece probable que el medio agresivo haya contactado con los sustratos.

El tratamiento láser efectuado sobre el Mg retrasa la disolución del metal a 4 días de exposición al medio salino y la cinética de corrosión disminuye en 2 órdenes de magnitud. Para la aleación AZ31 con tratamiento láser, la cinética disminuye en 1 orden de magnitud con respecto a la misma aleación sin tratar, mientras que las aleaciones AZ80 y AZ91D con fusión superficial láser tienen comportamiento muy parecido y cinéticas similares a las obtenidas para estas aleaciones sin tratar. Esto puede ocurrir porque las propiedades pasivas de la capa láser no se producen en medios tan agresivos.

En la Tabla 19 se muestran valores de velocidad de corrosión encontrados en la bibliografía para la aleación de magnesio AZ91D y otras aleaciones de Al. Los valores observados para la aleación AZ91D dependen del proceso de fabricación y del nivel de impurezas, así por ejemplo, Froats [53] observó una velocidad 100 veces mayor cuando el contenido en Fe pasaba de 10 a 100 ppm. En aleaciones más recientes, donde el nivel de impurezas es < 40 ppm de Fe, las velocidades oscilan entre $0,01\text{--}3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, que



son similares a las obtenidas para las aleaciones AZ91D y AZ80 encontradas en este trabajo ($1,5$ y $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente).

Tabla 19. Datos de velocidades de corrosión tras el ensayo en niebla salina obtenidos de la bibliografía para la aleación AZ91 y aleaciones de Al.

Aleación	Fe (ppm)	V_{corr} ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Referencia
AZ91	160	7,05	[53]
AZ91	19	0,07	[53]
AZ91D–Die Cast	16	0,01	[95]
AZ91D–T6	51	3	[95]
AZ91D	<40	0,50	[346]
A356	–	0,1–0,2	[19]
A357	–	0,1–0,2	[19]
A201	–	0,4	[19]
A203	–	0,4	[19]
A206	–	0,4	[19]
A361	–	0,2	[340,345]

En cuanto a los resultados encontrados para aleaciones de Al, se observan valores entorno a $0,1\text{--}0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ que son del mismo orden a los obtenidos en este trabajo en recubrimientos de Al efectuados por proyección térmica y con post-tratamiento de presión en frío ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). Por lo que el empleo de recubrimientos de Al sobre sustratos de magnesio supone una gran ventaja, ya que se consigue una resistencia a la corrosión similar a la de las aleaciones de Al y una reducción del peso de la estructura sin verse afectada su capacidad de reciclado. Sin embargo no ocurre lo mismo con los recubrimientos Al–11Si, así por ejemplo para una aleación de AlSi como la A361 la

velocidad de corrosión es de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ que es 2 órdenes de magnitud inferior que los materiales base Mg con recubrimientos Al-11Si-PT.

4.3.2. Caracterización de los productos de corrosión

a) Materiales sin tratar

✓ Apariencia superficial

La Figura 105 muestra el aspecto superficial del Mg y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D después de su exposición en el ensayo de niebla salina. Se observa como el Mg se ha convertido en un polvo blanco tras 2 días de exposición al medio agresivo. Así mismo, gran parte de la superficie de la aleación AZ31 se ha disuelto después de 21 días en cámara de niebla salina mientras que el grado de corrosión de las aleaciones con mayor contenido de Al (AZ80 y AZ91D) es menor. Es interesante tener en cuenta que la aleación AZ91D con el mayor contenido en aluminio, muestra mayor degradación que la aleación AZ80, que muestra únicamente productos de corrosión en ciertas zonas superficiales lo que sugiere una vez más que la microestructura de la aleación y morfología de los productos de corrosión juegan un papel importante en el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones.



Figura 105. Apariencia superficial de los materiales ensayados después de su exposición en niebla salina (5% NaCl y 35 °C).

✓ Inicio de ataque

La Figura 106 muestra el aspecto superficial del Mg y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D después de 4 horas de exposición a la atmósfera salina (5% masa NaCl, 35 °C). En el caso de las aleaciones AZ, los productos de corrosión se eliminaron sumergiendo las muestras en solución de trióxido de cromo ($200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en ebullición durante 1 minuto. Se observa que el Mg está cubierto con productos de corrosión voluminosos y aciculares en toda su superficie, no observándose ataque preferencial en los límites de grano. La presencia de fases secundarias Al-Mn en la aleación AZ31 provocan corrosión localizada en sus alrededores, aunque el ataque tiende a extenderse por toda la superficie sin que se formen picaduras profundas.

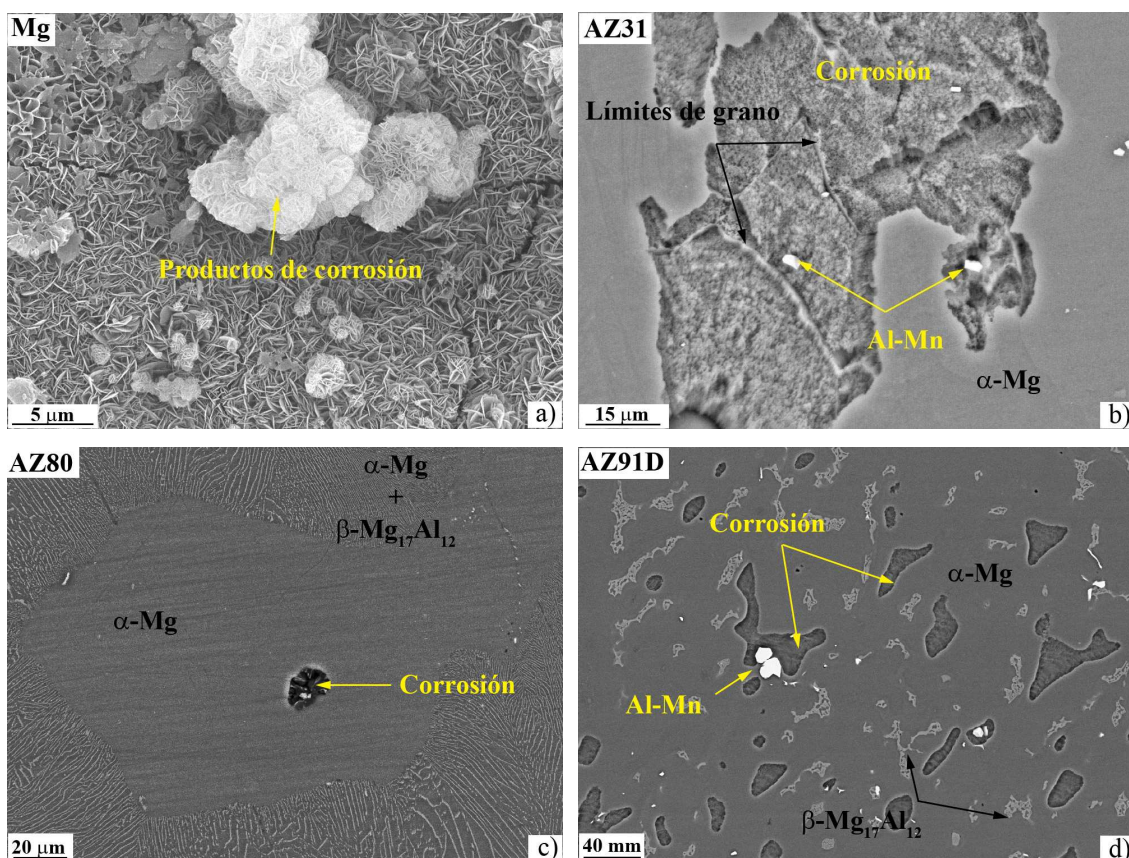


Figura 106. Micrografías BSE de los materiales tras su exposición en niebla salina después de 4 horas.



Para la aleación AZ80, los primeros signos de corrosión se observan en la fase α -Mg (8% atómico Al), mientras que el agregado laminar $\alpha + \beta$ permanece intacto. La aleación AZ91D muestra corrosión preferente en el centro de las dendritas α -Mg con bajo contenido en Al (5% atómico Al). En ocasiones el ataque por corrosión se localiza alrededor de las partículas Al-Mn situadas en el centro de las dendritas α -Mg, pero no alrededor de las partículas situadas en áreas con alto contenido en aluminio, es decir en la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y la zona α -Mg rica en Al. Por tanto, para las aleaciones AZ80 y AZ91D expuestas a la atmósfera salina ensayada, las partículas Al-Mn desempeñan un papel irrelevante durante las primeras etapas de la corrosión. Por tanto, esto sugiere que el efecto de estas partículas es más significativo en las aleaciones de forja, como la aleación AZ31 donde no existen fenómenos de segregación, y el proceso de corrosión comienza alrededor de estas partículas que actúan como cátodos.

✓ Corrosión después de 21 días

La Figura 107 muestra la morfología de los productos de corrosión en la sección longitudinal (Fig.107a-c) y las micrografías por BSE de las secciones transversales (Fig.107d-f) de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D después de su exposición a atmósfera salina con 5% masa NaCl y 35 °C durante 21 días. No se presenta micrografía del Mg debido a su completa disolución después de 2 días de ensayo.

La aleación AZ31 muestra ataque por corrosión generalizada con formación de una capa gruesa y discontinua de ~300 μ m de espesor posiblemente compuesta por Mg(OH)₂. La aleación AZ80 con menor grado de deterioro, presenta pequeñas cantidades de productos de corrosión en su superficie. En la sección transversal se observa ataque localizado de aproximadamente 300 μ m de profundidad probablemente asociadas con el ataque preferencial de los granos de la fase α -Mg. Por otro lado se observa que la superficie de la aleación AZ91D está completamente cubierta con productos de corrosión, que parecen ser más compactos que los que se han formado en la aleación AZ31 y con menor espesor (~150 μ m). La corrosión comienza y avanza por las dendritas α -Mg deteniéndose en la red del eutéctico $\alpha + \beta$.

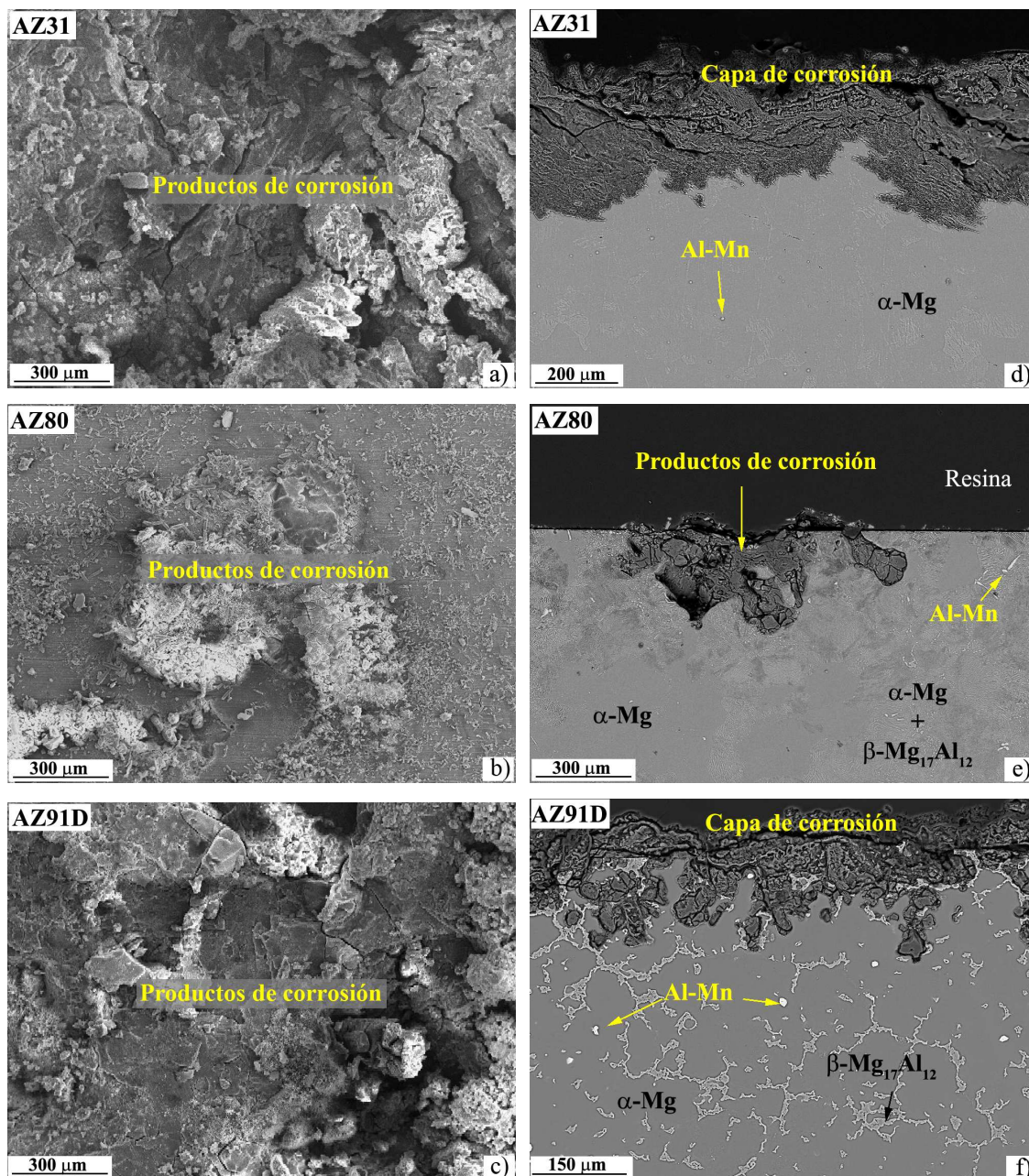


Figura 107. Morfología de los productos de corrosión de la sección longitudinal (a–c) y micrografías BSE de las secciones transversales (d–f) de las aleaciones: (a,d) AZ31, (b,e) AZ80 y (c,f) AZ91D tras su exposición en niebla salina durante 21 días.

Hay que destacar que en la aleación AZ80 los granos con agregado laminar muestran bajo grado de corrosión con formación de una capa fina rica en aluminio en las intercaras $\alpha/\alpha + \beta$, la cual se ha observado también en los ensayos de inmersión en 3,5% NaCl (capítulo 4.2.4.) (Fig.108). La corrosión de la fase α -Mg produce la

incorporación de cationes Mg^{2+} y Al^{3+} a la disolución. En las condiciones de pH iniciales se favorece la precipitación de un compuesto oxidado de Al y Mg. Posteriormente la mayor concentración de Mg^{2+} en el electrolito y el aumento del pH provocan la precipitación de $Mg(OH)_2$ de forma prioritaria como producto de corrosión. En el caso de la aleación AZ91D en la que la fase α -Mg presenta elevada segregación del Al, se incorpora menor cantidad de Al a la disolución por lo que la capa de productos oxidados ricos en Al y en Mg es más delgada y no cubre toda la superficie del sustrato.

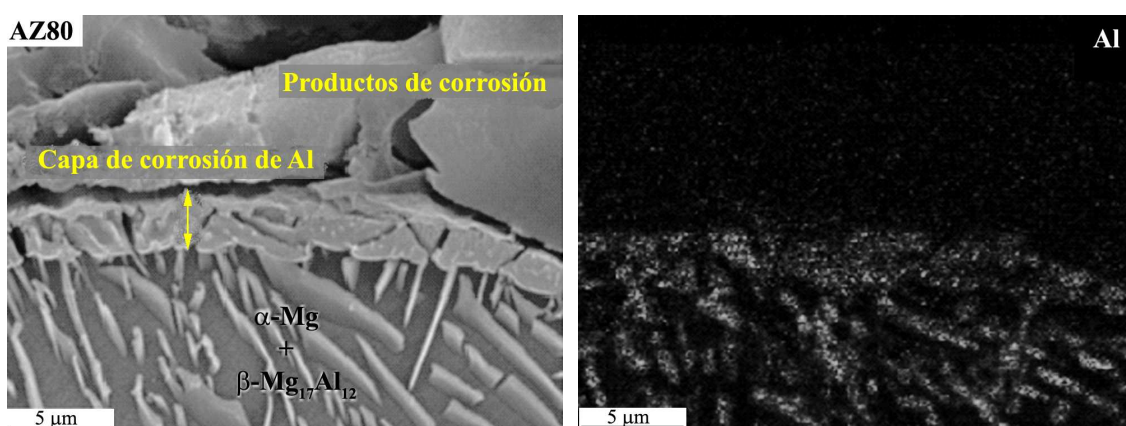


Figura 108. Micrografía BSE de las sección transversal de la aleación AZ80 y mapa de rayos X del Al después de 21 días en cámara de niebla salina.

Por tanto, es posible justificar la mayor resistencia a la corrosión de la aleación AZ80 por acción de un doble mecanismo. Por un lado, la fase β forma un entramado finamente distribuido que actúa como barrera contra la corrosión y por otro lado, la formación de una capa de productos de corrosión enriquecida en Al en las intercaras $\alpha/\alpha + \beta$ también le otorga un mayor grado de protección. En el caso de la aleación AZ91D, la capa de productos de corrosión enriquecida en Al no cubre toda la superficie por lo que no evita de forma eficaz el avance del ataque por corrosión y las partículas de fase β presentan un mayor tamaño sin formar una red tan efectiva como en el caso de la aleación AZ80.

b) Materiales con recubrimientos de Al por proyección térmica

La morfología superficial de las aleaciones AZ31 y AZ80 con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) después de 21 días en cámara de niebla salina (5% NaCl y 35°C), muestra como los agentes agresivos Cl^- y O_2 favorecen un ligero ataque por corrosión de la superficie de los recubrimientos de Al, el cual es menor en el caso de los recubrimientos Al-(PT+PF), lo que indica una mejor resistencia a la corrosión de estos recubrimientos de Al en comparación con las muestras no tratadas. Muy probablemente los productos de corrosión son ricos en aluminio debido a la susceptibilidad de este metal a sufrir ataque por corrosión cuando se expone a ambientes que contienen cloruros (Fig.109) [327,347].

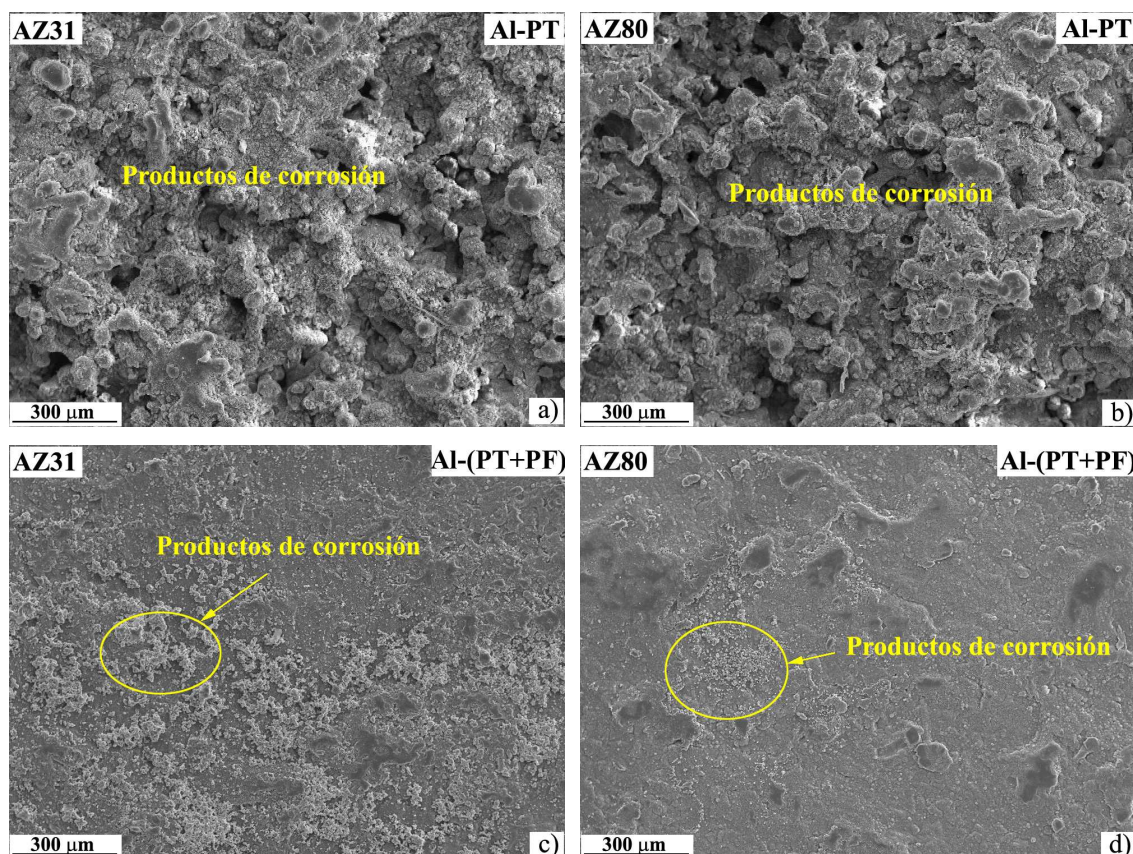


Figura 109. Morfología superficial de la aleación AZ31 y AZ80 recubiertas con Al-PT y Al-(PT+PF) después de 21 días de exposición en niebla salina.



La caracterización por BSE de las secciones transversales de las aleaciones AZ80 y AZ91D con recubrimientos Al-PT (Fig.110c-d) después de 21 días en niebla salina indican que las imágenes longitudinales mostradas en la Figura 109 no son representativas del proceso de corrosión, ya que la porosidad de los recubrimientos facilita la penetración del medio corrosivo y la corrosión galvánica de los sustratos de magnesio, lo que provoca el levantamiento de los recubrimientos.

No se presentan micrografías del Mg y la aleación AZ31 debido a su completa degradación después de 14 días en el medio agresivo. En su lugar se presentan imágenes de los materiales, donde se observa como el recubrimiento de Al se ha levantado debido a que la disolución de los sustratos de magnesio provoca la formación de voluminosos productos de corrosión. Se aprecia también la mayor resistencia a la corrosión del aluminio de los recubrimientos frente a los sustratos de Mg (Fig.110a-b).

En el caso de las muestras con recubrimientos Al-(PT+PF), las micrografías longitudinales de la Figura 109, que muestran bajo grado de corrosión, están de acuerdo con lo que se observa en las secciones transversales, ya que apenas se aprecia la formación de una película fina de productos de corrosión en la superficie de los recubrimientos (Fig.110e-h). Por tanto, la eficacia de los recubrimientos de Al mejora considerablemente después del tratamiento posterior de prensado en frío debido a la eliminación de la porosidad que evita el contacto del medio agresivo con los sustratos [251].

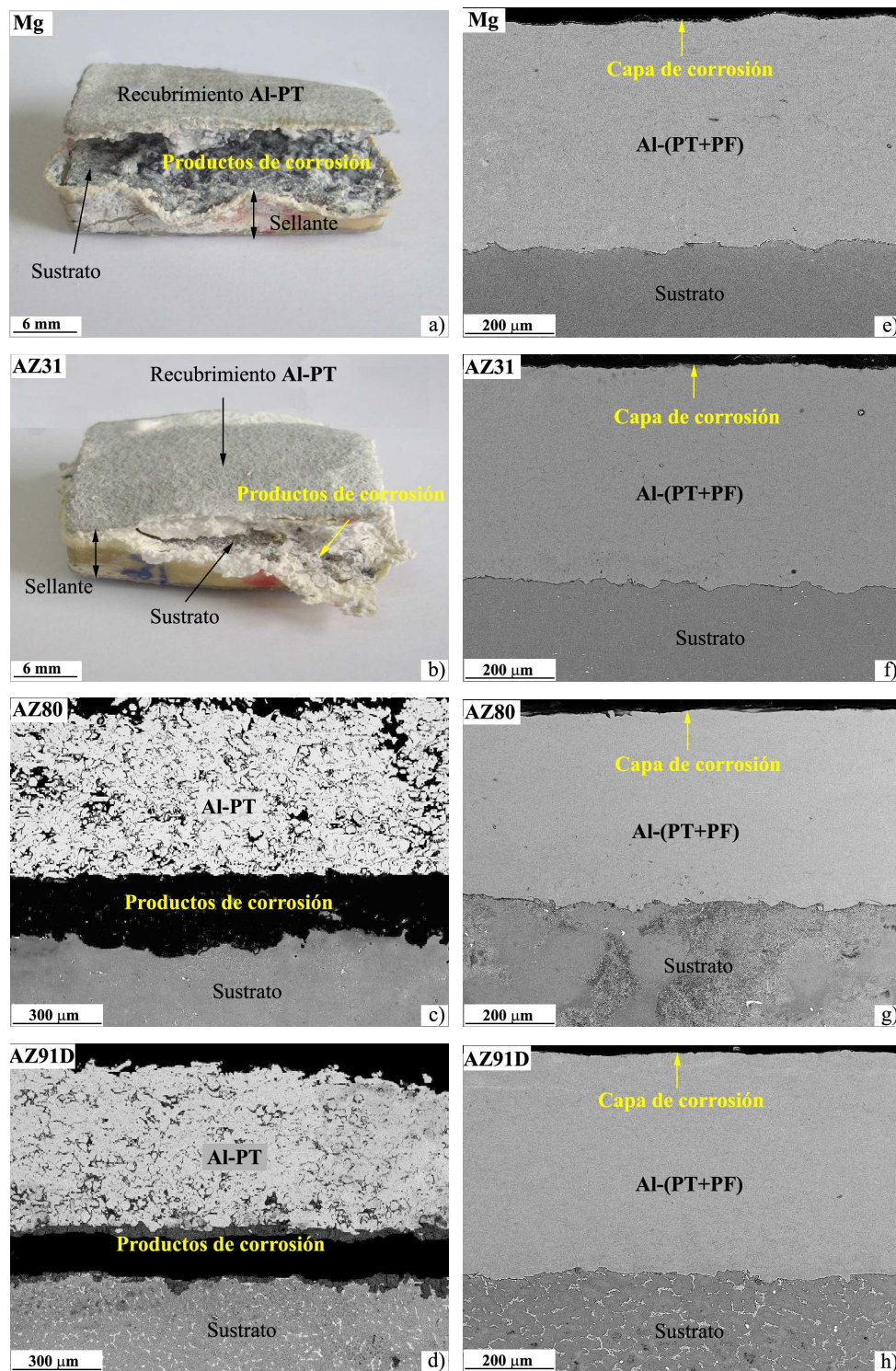


Figura 110. Imágenes digitales del Mg y la aleación AZ31 (a–b) después de 14 días de exposición y morfología BSE de las secciones transversales de la aleación AZ80 (c) y AZ91D (d) con recubrimientos Al–PT y Al–(PT+PF) (e–h) después de 21 días en atmósfera salina.

En la Figura 111 se muestra la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos Mg, O y Al para la aleación AZ91D con recubrimiento Al-PT después de 21 días de ensayo. Se observa la formación de productos de corrosión formados mayoritariamente por óxidos/hidróxidos de magnesio en la intercara sustrato/recubrimiento, indicando la degradación del sustrato, y óxidos/hidróxidos de aluminio en la superficie de los recubrimientos. Estos resultados están de acuerdo con los observado por Lugscheider [348] para la aleación AZ91D con recubrimientos de aluminio efectuados por proyección térmica tras 19 horas de inmersión en 3% NaCl

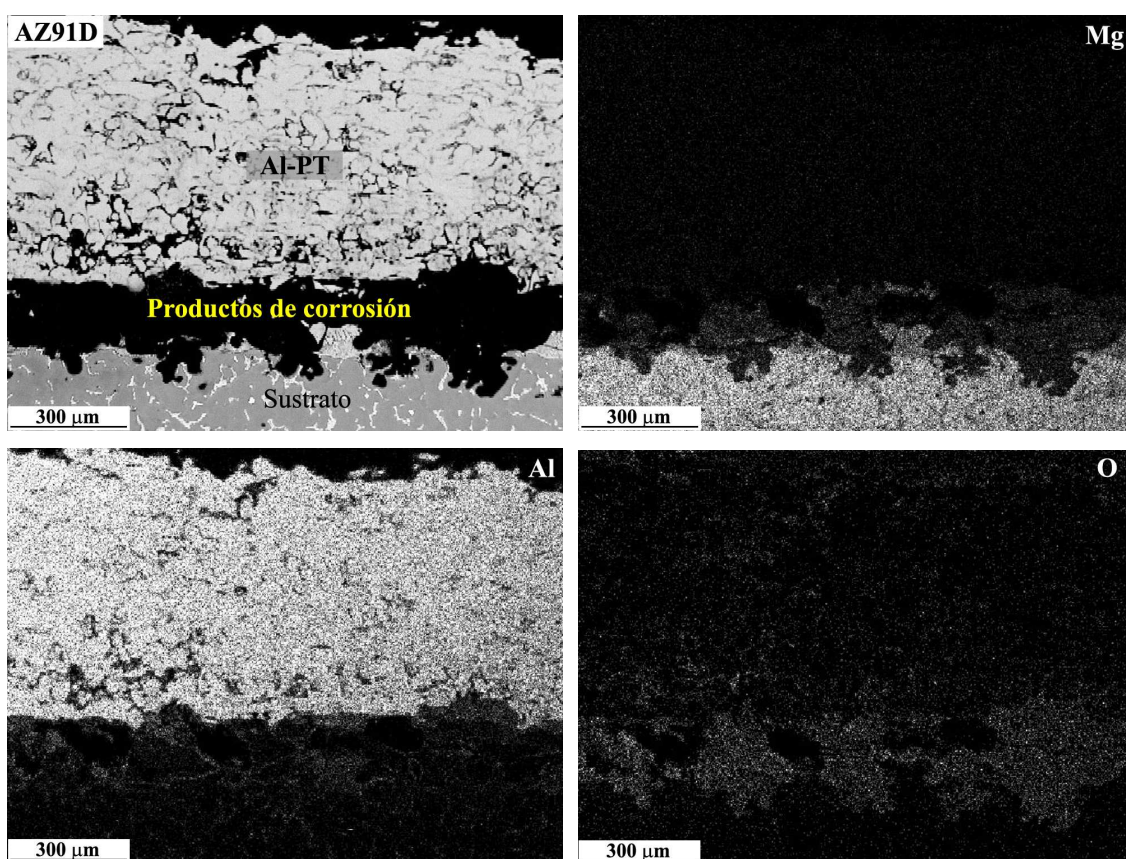


Figura 111. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al, y O de la aleación AZ91D con recubrimiento Al-PT tras 21 días de exposición en cámara de niebla salina.

En las muestras con recubrimientos Al-(PT+PF) se observa un mecanismo de corrosión completamente distinto como resultado de la eliminación tanto de la porosidad como de la interconexión de los poros tras el tratamiento posterior de presión en frío. Para estos

materiales, los productos de corrosión se observan en la parte más externa de los recubrimientos de Al. Se forma una película relativamente continua y homogénea de $\sim 7 \mu\text{m}$ de espesor, que de acuerdo con el perfil de análisis EDX consiste principalmente en Al y O (Fig. 112).

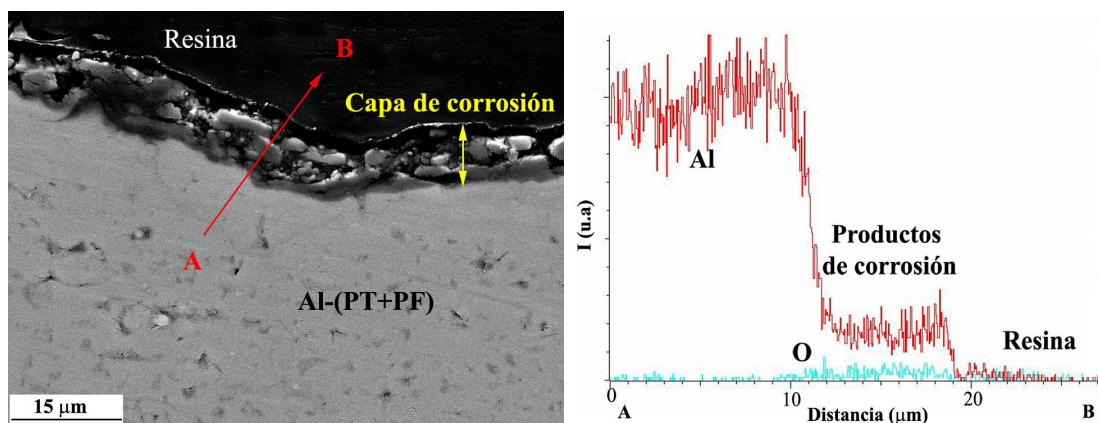


Figura 112. Morfología BSE del recubrimiento Al-(PT+PF) tras 21 días de ensayo en cámara de niebla salina y análisis EDX a lo largo de la línea A-B.

Estos resultados están de acuerdo con Chaliampalias [349] que realizó estudios en atmósferas salinas (5% NaCl y 40 °C durante 1 mes) en recubrimientos de Al efectuados por proyección térmica y con tratamiento posterior mediante aplicación de calor con llama sobre muestras de acero observando bajo grado de corrosión, por la formación de una película fina de productos de corrosión, constituida por óxidos de aluminio, que impidieron la progresión de la corrosión al originar productos compactos e impermeables.

Podemos observar que la intercara sustrato/recubrimiento permanece inalterada, presentando buen grado de adherencia tras el ensayo en atmósfera salina (Fig. 113), lo que permite corroborar la bondad del recubrimiento de Al-(PT+PF).

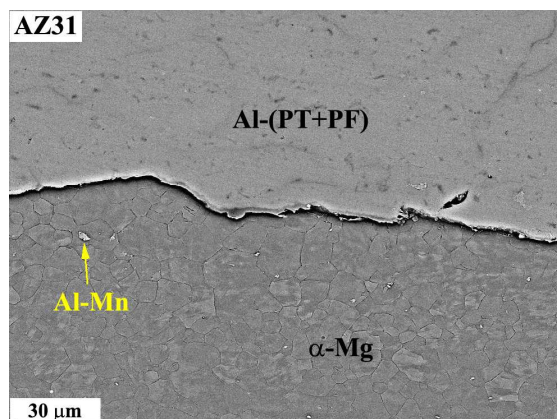


Figura 113. Detalle de la intercara sustrato/recubrimiento Al-(PT+PF) para la aleación AZ31 después de 21 días en cámara de niebla salina.

c) Materiales con recubrimientos de Al-11Si por proyección térmica

✓ Apariencia superficial

La Figura 114 muestra el aspecto de las muestras con recubrimientos de Al-11Si-PT después de 1 día para el Mg y la aleación AZ31, 2 días para las aleaciones AZ80 y AZ91D y 21 días para todos los demás materiales con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) en cámara de niebla salina a 35 °C y 5% en masa NaCl.

En las muestras con recubrimientos Al-11Si-PT se observa como los recubrimientos se han agrietado, llegando incluso a levantarse en el caso del Mg y la aleación AZ31. Se observa también como para estos dos materiales el sustrato se ha disuelto significativamente y se han formado productos de corrosión de color blanco. El material con la menor degradación superficial vuelve a ser como en ensayos anteriores, la aleación AZ80, aunque en este caso también se produce levantamiento del recubrimiento debido a la corrosión del sustrato. Siendo una vez más el factor determinante del comportamiento en cámara de niebla salina para estos recubrimientos Al-11Si-PT la microestructura y la composición de las aleaciones.

En cuanto a las muestras con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) se observa menor grado de corrosión. No obstante, a pesar de haber consolidado los recubrimientos con

aplicación de presión en frío, no llegan a ser totalmente protectores ya que se observan agrietamientos y formación de productos de corrosión, sobre todo en el Mg y la aleación AZ31, debido a que la porosidad de los recubrimientos no llega a eliminarse permitiendo la entrada del agente agresivo hasta el sustrato. No obstante, las aleaciones AZ80 y AZ91D con estos recubrimientos, presentan, aparentemente, bajo grado de corrosión con formación de escasos productos de corrosión (manchas blancas) en su superficie.

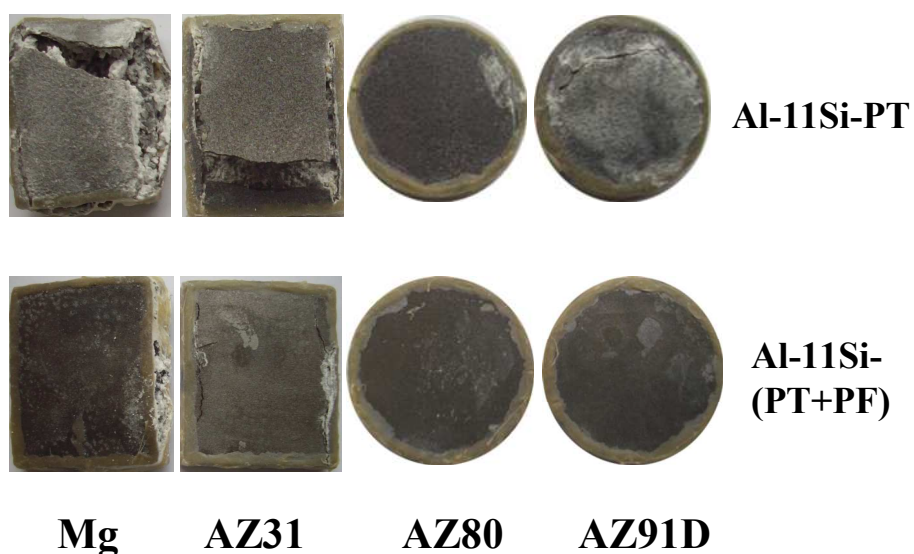


Figura 114. Apariencia superficial de los materiales ensayados después de su exposición en niebla salina a 35 °C y 5% NaCl.

✓ Corrosión después de 21 días

La Figura 115 muestra la morfología superficial obtenida por MEB de los únicos materiales que han resistido los ensayos de atmósfera de niebla salina durante 21 días, las aleaciones AZ80 y AZ91D con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF). Ambos materiales presentan una degradación similar, con formación de escasa cantidad de productos de corrosión sobre la superficie del recubrimiento. Sin embargo, estas aleaciones muestran corrosión galvánica entre sustrato y recubrimiento como se observa

en las secciones transversales (Fig.116). Por lo que una vez más se pone de manifiesto el bajo grado de protección de estos recubrimientos.

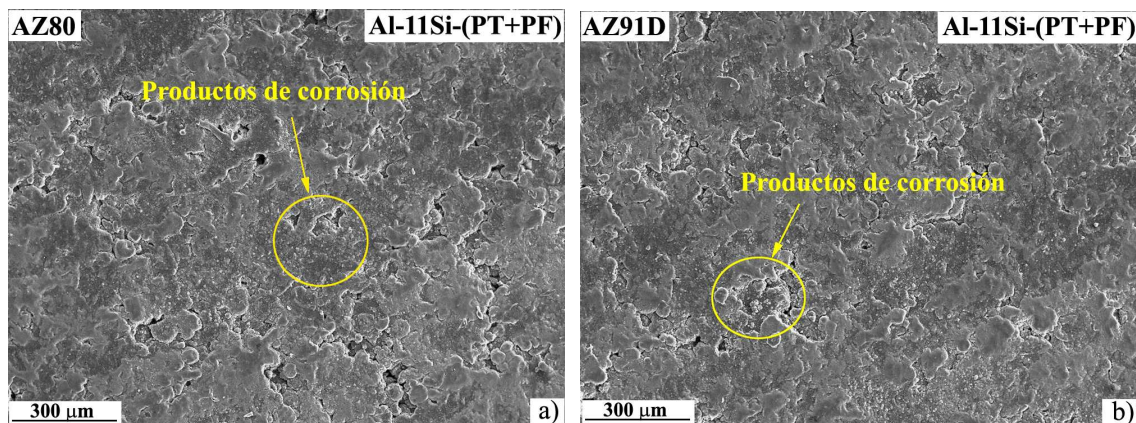


Figura 115. Morfología superficial de la aleación AZ80 y AZ91D con recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) después de 21 días de exposición en cámara de niebla salina.

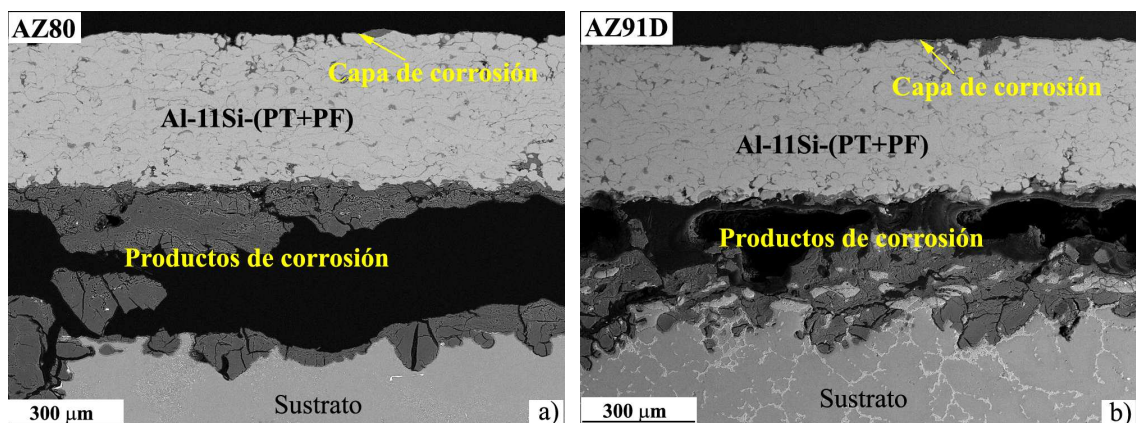


Figura 116. Secciones transversales de las aleaciones AZ80 y AZ91D con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) después de 21 días en cámara de niebla salina.

Además de la corrosión galvánica entre el recubrimiento y el sustrato, se observa cómo en la superficie del recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) se forma una capa de productos de corrosión con un espesor aproximado de 3 μm , que es inferior al de la capa de corrosión formada sobre los recubrimientos Al-(PT+PF), donde el ataque no progresa a través del recubrimiento y se concentra únicamente en la superficie (Fig.117).

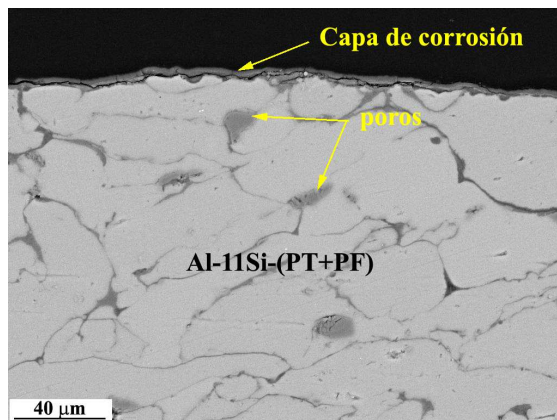


Figura 117. Morfología BSE del recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) sobre la aleación AZ80 después de 21 días en cámara de niebla salina.

En la Figura 118 se muestran los mapas de rayos X de los elementos Mg, Al y O en la sección transversal de la aleación AZ80 con recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) donde se observa que los productos de corrosión, al igual que en los recubrimientos de Al, están formados por óxidos/hidróxidos de Al en el recubrimiento y óxidos/hidróxidos de Mg en la intercara sustrato/recubrimiento como producto de corrosión del sustrato.

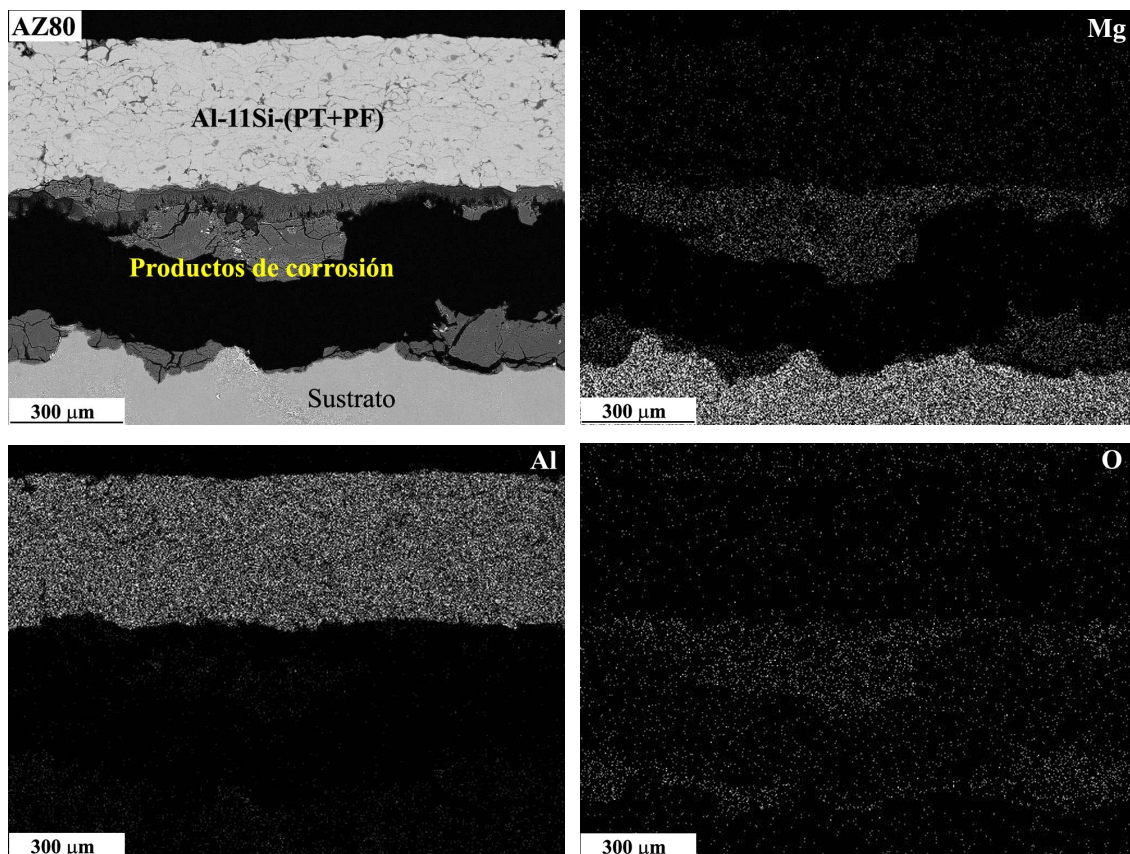


Figura 118. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al, y O de la aleación AZ80 con recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) tras finalizar el ensayo de cámara de niebla salina.

d) Materiales con fusión superficial láser

La Figura 119 muestra la morfología superficial de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D con tratamiento superficial láser después de 4 días en cámara de niebla salina. Se observa la presencia de una capa gruesa de productos de corrosión en la aleación AZ31 mientras que en las aleaciones AZ80 y AZ91D el grado de corrosión observado es menor. No se presenta micrografía del Mg debido a su total degradación a los 4 días en cámara de niebla salina.

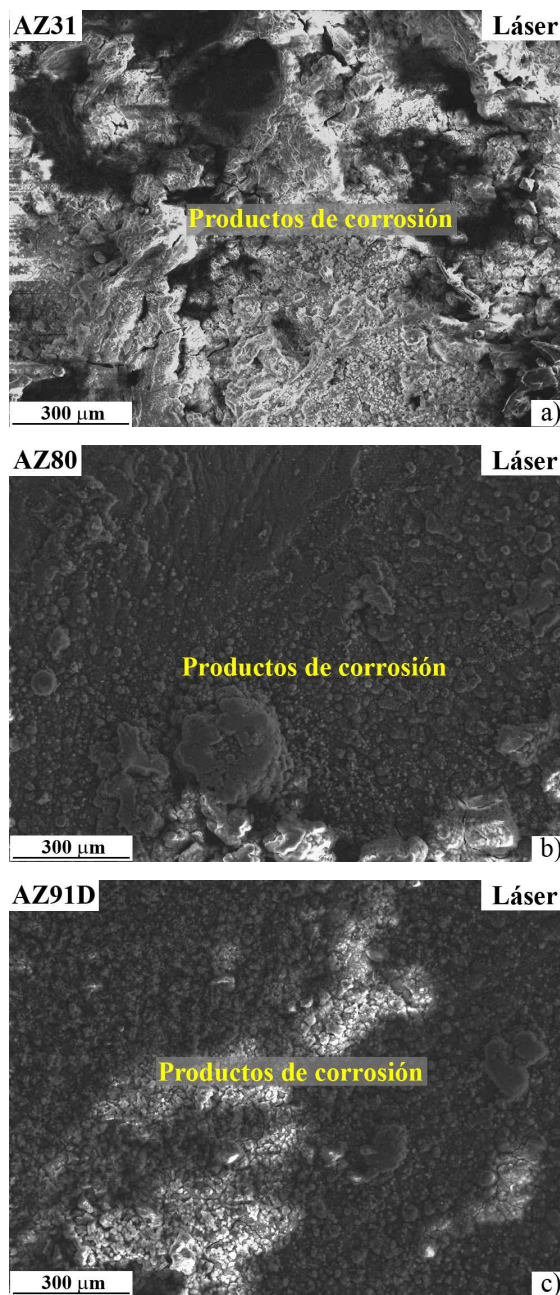


Figura 119. Morfología superficial de las aleaciones (a) AZ31, (b) AZ80 y (c) AZ91D con tratamiento superficial láser después de 4 días en cámara de niebla salina.

Las secciones transversales de estas aleaciones (Fig.120) muestran signos de corrosión localizada y una ligera corrosión de la superficie de la capa láser. Estas micrografías sugieren que a pesar de que la capa láser es más resistente a la corrosión que los sustratos de Mg y su velocidad de corrosión es baja, debido a su fino espesor (5–10 μm) y a posibles defectos tales como porosidad y agrietamiento, el medio agresivo puede

entrar en contacto con los sustratos de Mg tras varias horas de exposición en niebla salina, produciéndose la corrosión preferencial de éstos. Así por ejemplo para la aleación AZ80, se observa que una vez que la corrosión traspasa la capa láser avanza disolviendo los granos α -Mg como ocurría en la aleación sin tratar. Lo mismo ocurre para las aleaciones AZ31 y AZ91D, en donde de nuevo se observa al igual que en los ensayos gravimétricos, que el contenido en Al tiene una gran influencia en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg.

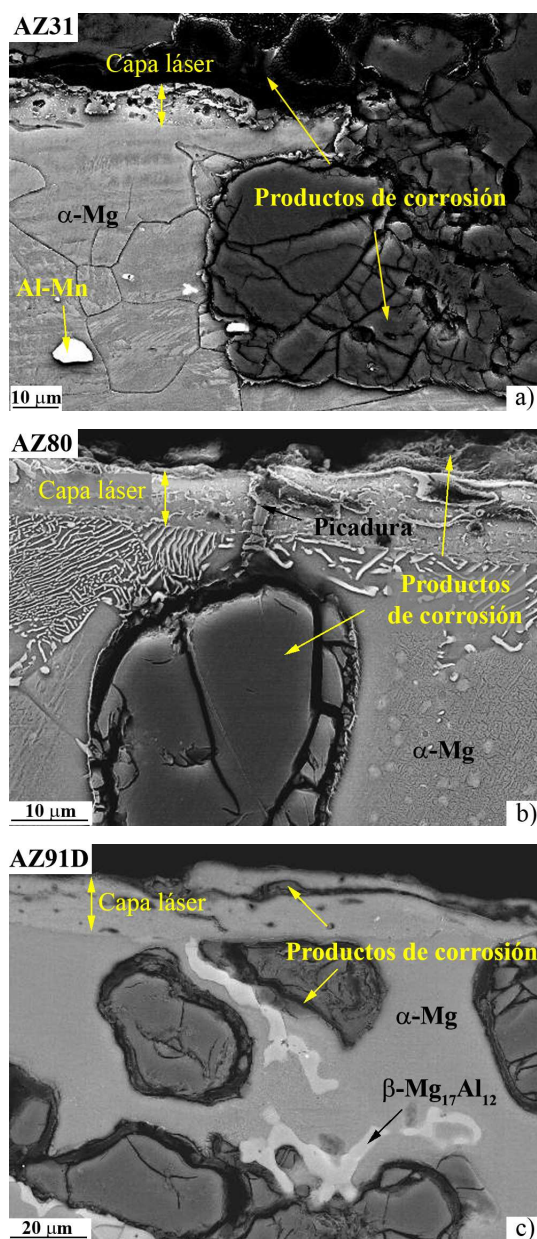


Figura 120. Secciones transversales de las aleaciones (a) AZ31, (b) AZ80 y (c) AZ91D con tratamiento superficial láser después de 4 días en cámara de niebla salina.

La Figura 121 y la Tabla 20 muestran los resultados de los análisis EDX sobre la aleación AZ91D con tratamiento láser después de 4 días en cámara de niebla salina. Se observa que los productos de corrosión formados en el interior del sustrato están constituidos por óxidos/hidróxidos de Mg (espectro 4) mientras que en la capa láser se detectan cantidades apreciables de oxígeno y aluminio que se corresponden con los productos de corrosión formados en la capa láser.

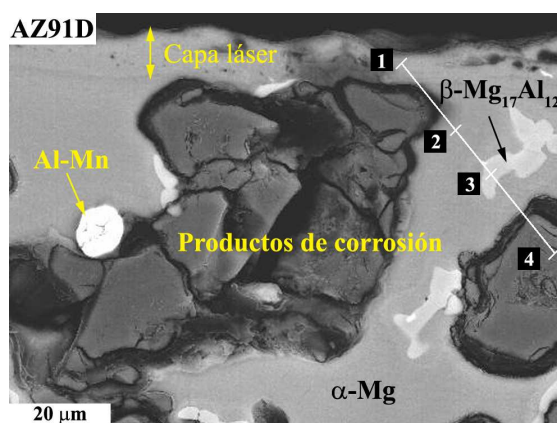


Figura 121. Sección transversal de la aleación AZ91D con tratamiento láser y análisis EDX tras 4 días en cámara de niebla salina.

Tabla 20. Variación de la concentración de Mg, Al y O en la aleación AZ91D tratada con láser después de 4 días en cámara de niebla salina.

Espectro	Elementos (% atómico)		
	Mg	Al	O
1	81,4	9,4	9,2
2	85	6,7	8,3
3	64	33,5	2,5
4	34	7	59

En la Figura 122, los mapas de rayos X de los elementos Mg, Al y O muestran que los productos de corrosión formados en la capa láser únicamente se localizan en su zona más externa presentando un espesor de unos 2 μm. A su vez se observa que el principal

mecanismo de corrosión se asocia a la degradación del sustrato, concretamente los granos α -Mg, permaneciendo intactos los granos α - β .

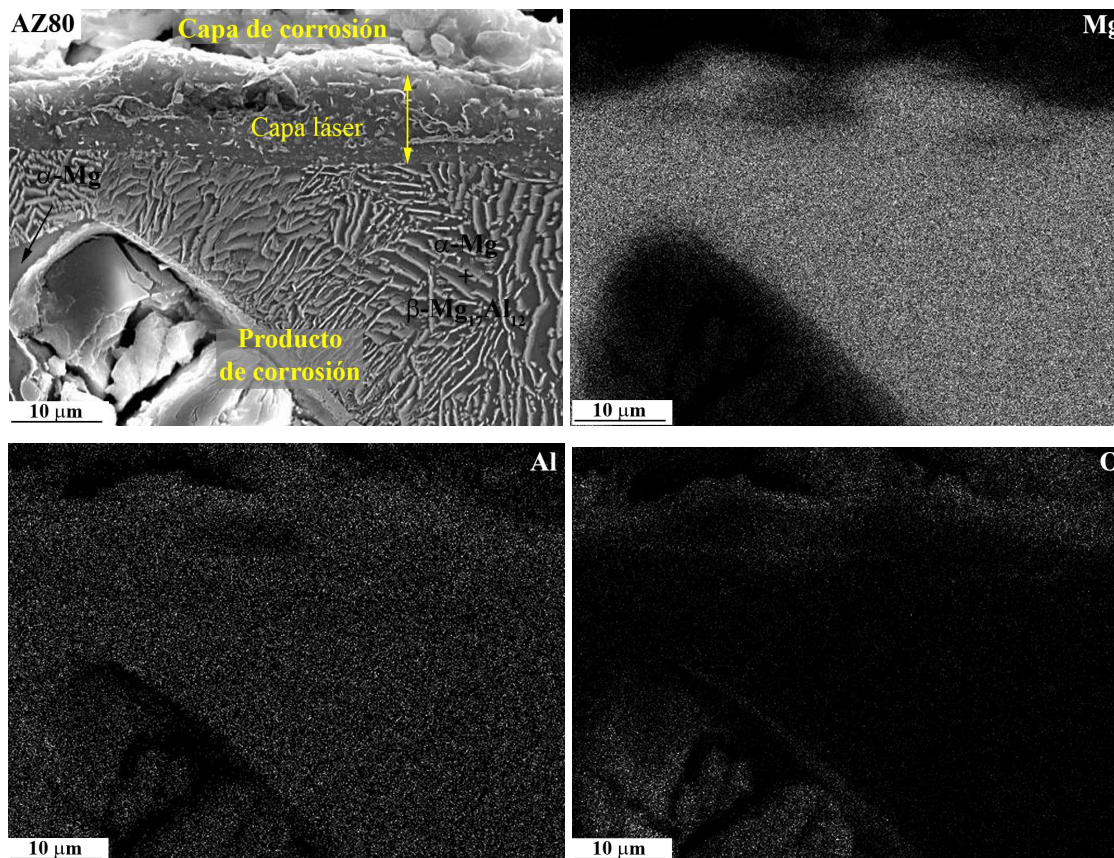


Figura 122. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al, y O de la aleación AZ80 con tratamiento superficial láser tras 4 días en cámara de niebla salina.

4.3.3. Caracterización de los productos de corrosión por DRX

La Figura 123 muestra el estudio por DRX de incidencia rasante (1°) de los materiales ensayados en atmósfera salina durante 21 días a 35°C . Se observa como producto de corrosión principal brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que es el producto de corrosión más común en las aleaciones de magnesio [47]. No obstante también se observan picos aunque de muy baja intensidad de hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que probablemente se forma por reacción de la brucita con el CO_2 atmosférico [350].

Conviene destacar que los picos de brucita presentan mayor intensidad en el Mg y la aleación AZ31 en comparación con las aleaciones AZ80 y AZ91D debido al mayor grosor de la capa de productos de corrosión.

Los picos correspondientes a la hidromagnesita son de mayor intensidad para las aleaciones AZ80 y AZ91D. Un estudio previo mediante análisis XPS de la capa que se forma sobre estas aleaciones expuestas al aire, muestra que cuanto mayor es la cantidad de aluminio en solución sólida, mayor es la proporción de carbonato de magnesio formado en la superficie lo cual podría explicarse por el menor espesor de la película de corrosión y mayor facilidad para la difusión de CO_2 a través de todo el espesor de dicha película [351].

También se observa en la aleación AZ80 picos de baja intensidad de Mg y $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, que es indicativo del menor grado de corrosión (menor espesor de la película de oxidación) de esta aleación en comparación con los demás materiales.

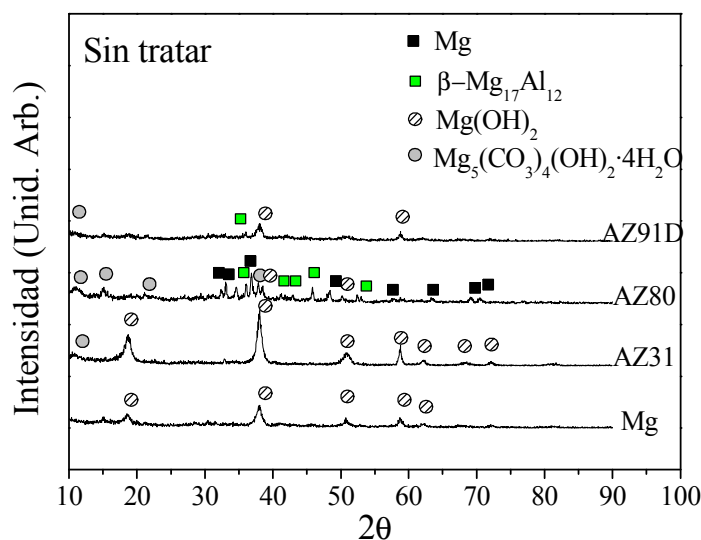


Figura 123. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales sin tratar después de 21 días en cámara de niebla salina.

El estudio por DRX de las muestras con recubrimientos de Al (Al-PT y Al-(PT+PF)) muestran bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como principal producto de corrosión en la

superficie de los recubrimientos (Fig.124). Esto está de acuerdo con la formación de estos mismos cristales sobre las muestras con recubrimientos de Al sumergidas en soluciones que contienen cloruros [352].

En el caso de los materiales con recubrimientos Al-PT se han encontrado por MEB productos de corrosión de magnesio en la interfase sustrato/recubrimiento que no se detectan por DRX debido al bajo ángulo de incidencia rasante que se utiliza.

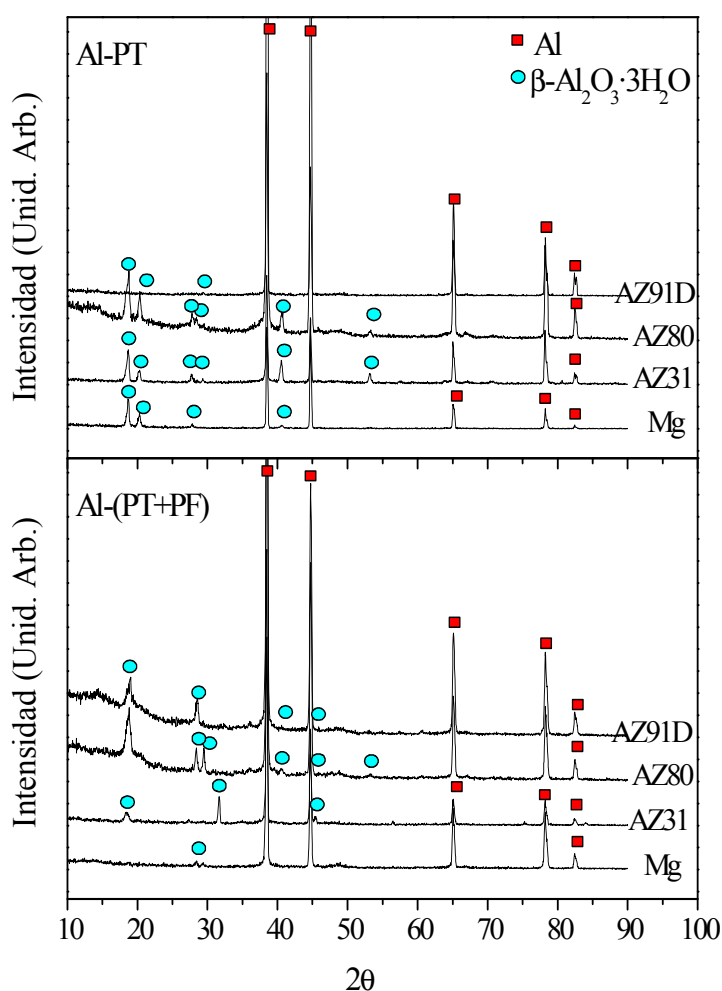


Figura 124. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) después de 21 días en cámara de niebla salina.

Los difractogramas de rayos X para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) revelan picos de bayerita como único producto de corrosión

(Fig.125). Es sabido que el silicio es bastante estable bajo estas condiciones y por tanto no se espera la formación de óxidos o hidróxidos de este elemento. Como es lógico, estos difractogramas no detectan los productos de corrosión galvánica originados en las intercaras recubrimiento/sustrato, que probablemente tengan como principal producto de corrosión brucita.

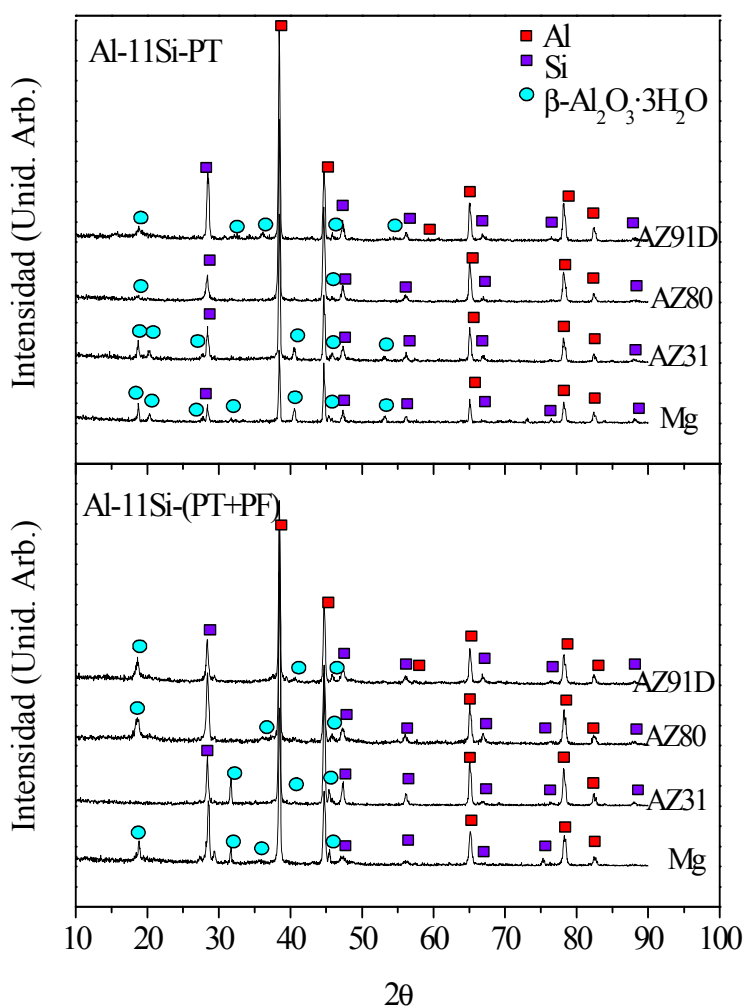


Figura 125. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) después de 21 días en cámara de niebla salina.

El estudio DRX de las muestras con tratamiento superficial láser después del ensayo en cámara de niebla salina revela además de picos de Mg, brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) como producto de corrosión. Los picos de Mg observados son más intensos en comparación

con los materiales sin tratar, debido a la menor degradación de los sustratos de magnesio, mientras que los picos de brucita en las muestras tratadas con láser tienen menor intensidad, probablemente debido al menor grosor de la capa de productos de corrosión formada (Fig.126).

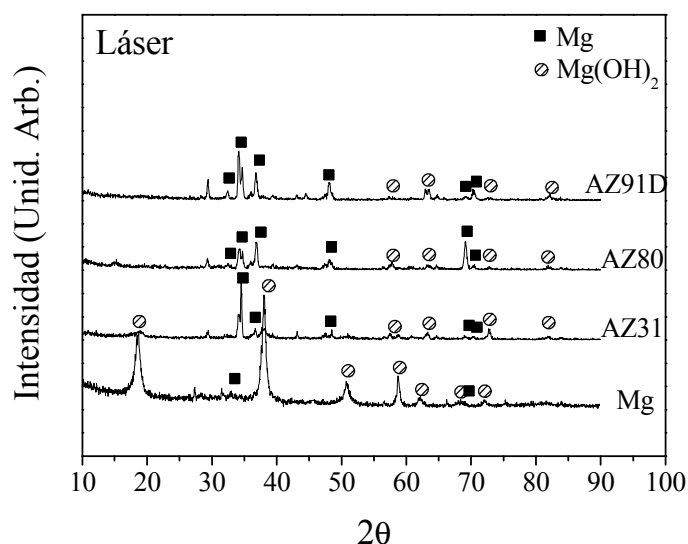


Figura 126. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con tratamiento superficial láser después de 4 días en cámara de niebla salina. (El difractograma del Mg corresponde a los polvos recogidos tras su disolución).

4.3.4. Conclusiones parciales

1. El proceso de corrosión del Mg y de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D en atmósfera de niebla salina viene determinada tanto por la microestructura como por el contenido en Al de la aleación. La adición de Al disminuye el grado de corrosión en el siguiente orden: $\text{Mg} > \text{AZ31} > \text{AZ91D} > \text{AZ80}$. La aleación AZ80 muestra velocidades de corrosión de ~ 300 y 50 veces más bajas que el Mg y la aleación AZ31 respectivamente. La aleación AZ80 a pesar de tener menor contenido en Al que la aleación AZ91D muestra menor grado de corrosión, esto se debe al efecto conjunto de una fina distribución de la fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ y a la formación de una capa de corrosión rica en Al, que actúan como barrera dificultando la propagación del ataque por corrosión.



2. El Mg sufre corrosión generalizada y se disuelve tras 2 días de exposición a la atmósfera salina. La aleación AZ31 muestra inicialmente corrosión localizada alrededor de las partículas intermetálicas Al-Mn y para mayores tiempos de exposición prevalece el ataque generalizado. Para las aleaciones AZ80 y AZ91D el ataque comienza en el centro de los granos α -Mg y de las dendritas α -Mg respectivamente. Mientras que las partículas Al-Mn no juegan un papel importante en la corrosión.
3. Las muestras con recubrimientos por proyección térmica de polvos tanto de Al como de Al-11Si presentan elevada porosidad, favoreciendo la penetración del electrolito a través del recubrimiento hasta alcanzar los sustratos causando corrosión galvánica. La formación de productos de corrosión en las intercargas recubrimiento/sustrato provoca el desprendimiento de los recubrimientos. Este ataque es mucho mayor en las muestras con recubrimientos de Al-11Si-PT debido al mayor grado de porosidad que presentan como consecuencia de la mayor resistencia a la deformación plástica de las partículas Al-11Si frente a las de Al. Los materiales con estos recubrimientos presentan velocidades de corrosión entre 1 y 2 órdenes de magnitud superiores que los materiales sin tratar, de hecho el Mg y la aleación AZ31 se disuelven tras 1 día de exposición a la atmósfera salina y las aleaciones AZ80 y AZ91D lo hacen después de 2 días. Mientras que el Mg y la aleación AZ31 con recubrimientos de Al resisten 14 días y las aleaciones AZ80 y AZ91D 21 días. Los productos de corrosión que se forman sobre estos materiales con recubrimientos de Al y Al-11Si en ambiente salino son brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
4. Tras la aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío de 32 MPa la porosidad de los recubrimientos disminuye significativamente resultando un recubrimiento más homogéneo y con mejor grado de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Esta disminución de porosidad es mucho mayor para las muestras con recubrimientos de Al en comparación con los de Al-11Si. Así para los recubrimientos Al-(PT+PF) las velocidades de corrosión son inferiores que la de los materiales sin tratar ($0,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) e idénticas para todos los materiales con el recubrimiento, lo que indica que no hay efecto del sustrato en



el proceso de corrosión y el recubrimiento actúa como barrera frente al medio agresivo. Aunque los recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) presentan velocidades de corrosión casi similares, existe una pequeña variación, que después del estudio realizado, se ha asociado a que el electrolito, aunque con mucha mayor dificultad, llega a ponerse en contacto con los sustratos originando, de nuevo, procesos de corrosión galvánica de menor intensidad que los detectados para los recubrimientos por PT.

5. Para las muestras con recubrimientos Al-PT, Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) la corrosión progresa por los recubrimientos debido a su estructura porosa formando productos de corrosión de bayerita (β -Al₂O₃·3H₂O) y eventualmente se produce la corrosión del sustrato con formación de óxidos/hidróxidos de magnesio. Mientras que en los recubrimientos Al-(PT+PF) la corrosión se produce sólo en la superficie del recubrimiento con formación de una capa de bayerita protectora.
6. Para el Mg y la aleación AZ31 con modificación superficial láser se observan cinéticas de corrosión de 2 y 1 orden de magnitud inferiores que para estos materiales sin tratar. Esta mejora en el comportamiento a la corrosión se asocia a que el tratamiento láser sobre el Mg produce una capa con tamaño de grano más fino y por tanto más resistente a la corrosión y en la aleación AZ31 el láser redistribuye las partículas catódicas Al-Mn, disminuyendo por tanto el ataque por corrosión galvánica. No obstante para las aleaciones AZ80 y AZ91D las cinéticas de corrosión son similares a las de estas aleaciones sin tratar lo que sugiere que la capa láser debido a su bajo espesor (5–10 μ m) y a la posible existencia de grietas y poros no aporta suficiente protección a estas aleaciones en las condiciones ensayadas. Además las propiedades de repasivación de la capa láser no se consiguen en medios tan agresivos y el inicio de corrosión por picadura se extiende a corrosión generalizada de los sustratos de Mg. El producto de corrosión observado sobre las superficies tratadas con láser es brucita.



4.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS

4.4.1. Ensayos gravimétricos

a) Materiales sin tratar

Considerando que el comportamiento de las aleaciones de magnesio a la corrosión atmosférica es diferente al observado en soluciones acuosas [156], se ha estudiado la influencia de la humedad relativa y de la temperatura en el comportamiento a la corrosión del magnesio y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D. Para ello se han realizado ensayos acelerados de corrosión en una cámara climática a temperaturas de 25 y 50 °C y humedades relativas (HR) de 80, 90 y 98%.

En la Figura 127 se muestran las curvas de ganancia de masa en función del tiempo de exposición para todas las condiciones de humedad y temperatura para los materiales estudiados, durante 28 días.

A 25 °C y 80% HR todos los materiales revelan pérdida de masa durante los 4 primeros días de exposición, posiblemente debido a la disolución de la matriz de magnesio, mientras que a tiempos superiores, los datos de variación de masa permanecen prácticamente constantes ($\sim 0,02 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) hasta el final del ensayo. Esto indica que, bajo estas condiciones, la fina capa de productos de corrosión que se forma después de 4 días es bastante estable y los materiales no experimentan un grado de corrosión significativo. El trazado de las curvas difiere al modificar la temperatura del ensayo a 50 °C. Los materiales experimentan pérdida de masa durante los primeros 2 días para después ganar masa ($\sim 0,02 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), indicando la formación de una película de productos de corrosión de mayor espesor que la formada a 25 °C. En cualquier caso, para tiempos prolongados de exposición no se producen cambios significativos en la ganancia en masa lo que sugiere una película de productos de corrosión con cierto carácter protector. En estas condiciones (80% HR a 25 °C y 50 °C), ni la composición ni la microestructura de las aleaciones tiene un efecto significativo en la velocidad de corrosión ya que todos los materiales presentan un comportamiento prácticamente idéntico.

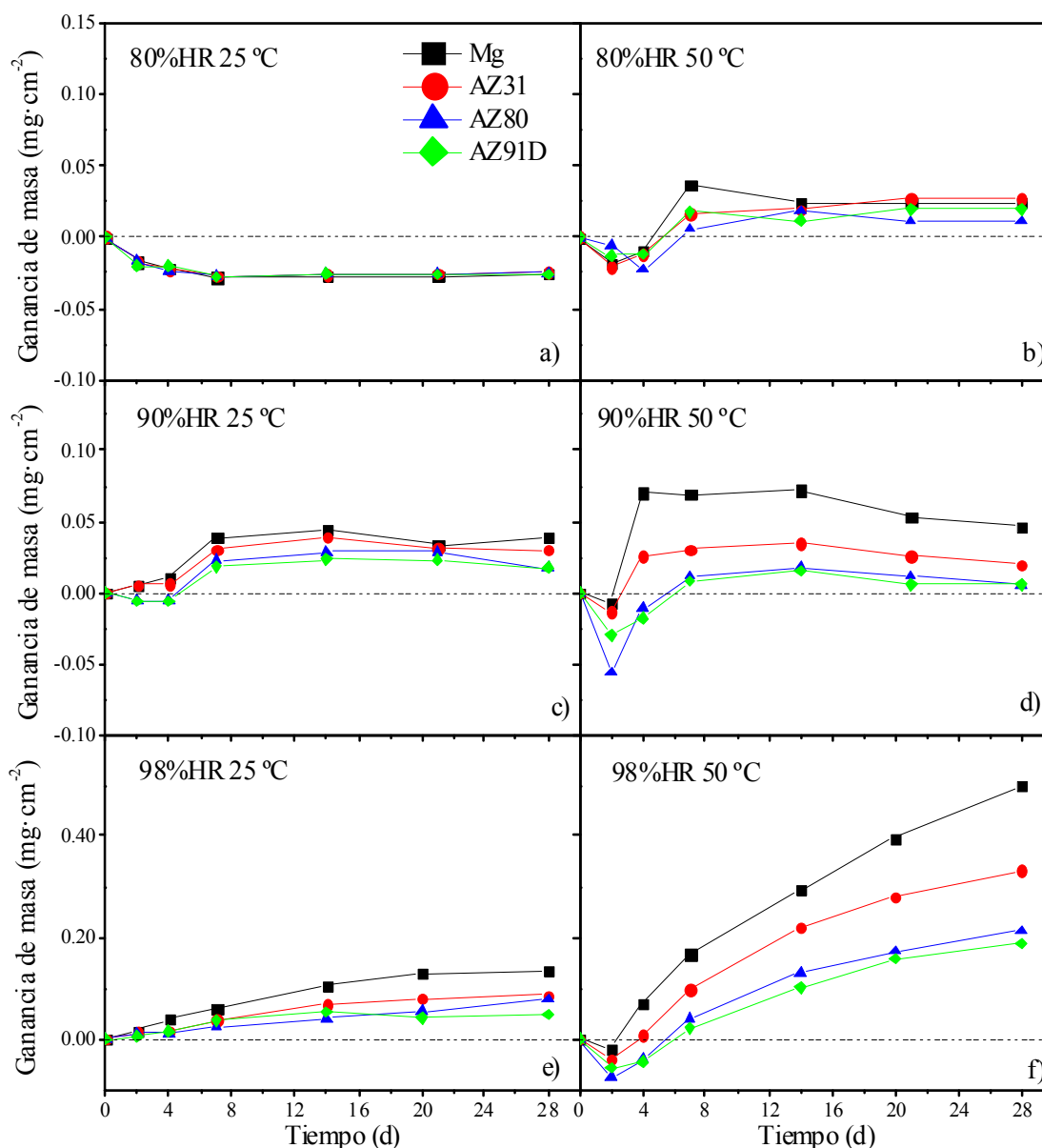


Figura 127. Curvas cinéticas de ganancia de masa en función del tiempo de exposición para los materiales sin tratar: (a) 80% HR–25 °C, (b) 80% HR–50 °C, (c) 90% HR–25 °C, (d) 90% HR–50 °C, (e) 98% HR–25 °C, (f) 98% HR–50 °C.

Las curvas cinéticas obtenidas a 90% HR y 98% HR a 25 °C, muestran pérdidas iniciales de masa de menor magnitud o inexistentes para los primeros días de exposición a la atmósfera húmeda en comparación con las pérdidas de masa observadas a 80% HR, mientras que a partir, aproximadamente, del cuarto día de ensayo los materiales experimentan ganancias en masa de $0,03 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para un 90% HR y



98% HR respectivamente. De este modo, un aumento de la humedad relativa favorece el proceso de formación y acumulación de productos de corrosión sobre las superficies ensayadas.

Cuando las muestras se exponen a una temperatura de 50 °C para HR de 90% y 98%, las pérdidas de masa durante los primeros días de ensayo son superiores a las observadas a 25 °C y las ganancias en masa a partir del cuarto día se encuentran en el intervalo de 0,03–0,08 mg·cm⁻² y 0,1–0,5 mg·cm⁻² para 90% HR y 98% HR respectivamente.

Por tanto, de forma general, el aumento de la humedad relativa y de la temperatura del ensayo modifica el comportamiento de todos los materiales, desplazando los valores de ganancia en masa a valores más elevados, sobre todo para las condiciones más agresivas de ensayo (98% HR y 50 °C). Bajo estas condiciones los materiales muestran ganancias de masa al menos un orden de magnitud superior al resto, por lo que la nucleación y crecimiento de productos de corrosión sobre la superficie de los materiales estudiados están mucho más favorecido en comparación a las demás condiciones ensayadas.

El aumento del grado de corrosión con la temperatura y humedad relativa probablemente se debe a una aceleración de la cinética de las reacciones de corrosión electroquímicas con la temperatura [62] y a un aumento del espesor de la capa superficial del electrolito con el aumento de la HR [344].

El efecto de la composición y microestructura de las aleaciones sólo influye para valores de humedad relativa por encima del 90%, donde las aleaciones con mayor contenido en aluminio en la matriz muestran menor ganancia en masa al final del ensayo. El efecto beneficioso del aluminio normalmente se atribuye a varios factores que se discutirán más adelante (capítulo 4.4.2.).

En la Tabla 21 se muestran las leyes cinéticas calculadas para los materiales base a partir de los ensayos gravimétricos para las distintas atmósferas ensayadas.



Tabla 21. Leyes cinéticas experimentales obtenidas a partir de los ensayos gravimétricos en cámara climática.

Humedad relativa	T (°C)	Material	Ley Cinética: $y = bt$ [y (mg·cm ⁻²); t (d)]		r ²
80%	25	Mg (99,9%)	$y = 1,0 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
		AZ31	$y = 0,9 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
		AZ80	$y = 1,0 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
		AZ91D	$y = 0,6 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
	50	Mg (99,9%)	$y = -5,3 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,94
		AZ31	$y = 5,4 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
		AZ80	$y = 1,4 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
		AZ91D	$y = 1,9 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,97
90%	25	Mg (99,9%)	$y = -1,6 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
		AZ31	$y = -1,4 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,94
		AZ80	$y = -2,4 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,96
		AZ91D	$y = -0,2 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,96
	50	Mg (99,9%)	$y = -1,2 \times 10^{-3}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
		AZ31	$y = -5,7 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
		AZ80	$y = -3,2 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,96
		AZ91D	$y = -2,1 \times 10^{-4}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,97
98%	25	Mg (99,9%)	$y = 5,1 \times 10^{-3}t$	$0 \leq t \leq 28$	0,91
		AZ31	$y = 3,3 \times 10^{-3}t$	$0 \leq t \leq 28$	0,91
		AZ80	$y = 2,6 \times 10^{-3}t$	$0 \leq t \leq 28$	0,99
		AZ91D	$y = 1,7 \times 10^{-3}t$	$0 \leq t \leq 28$	0,93
	50	Mg (99,9%)	$y = 1,6 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
		AZ31	$y = 1,1 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92
		AZ80	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92
		AZ91D	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92



La cinética de corrosión se ha ajustado a una expresión lineal del tipo, $y = b \cdot t$, siendo “y” la ganancia en masa y “t” el tiempo, para tiempos de exposición donde las variaciones de masa siguen una tendencia lineal.

Las leyes cinéticas para los materiales expuestos a 80–90% HR/25–50 °C son del mismo orden de magnitud. Por otro lado, para atmósferas del 98% HR, los materiales muestran constantes cinéticas aproximadamente 1–2 órdenes de magnitud superiores a las observadas a 80% y 90% HR. El mayor grado de corrosión a 98% HR y 50 °C lo presenta el Mg, con una constante cinética 2 veces superior a la de las aleaciones AZ80 y AZ91D, que poseen un mayor contenido de Al, siendo notoria por tanto la influencia de la composición de los materiales en la velocidad del proceso de corrosión.

b) Materiales con recubrimientos de Al y Al–11Si por proyección térmica

La Figura 128 muestra las curvas cinéticas obtenidas mediante los ensayos gravimétricos en cámara climática durante 28 días para las condiciones más agresivas (98% HR y 50 °C), tanto para los materiales sin tratar como para cada tratamiento aplicado.

Los materiales sin tratamiento muestran relativa baja corrosión con valores de ganancia en masa entorno a $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ para el Mg, $0,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ para la aleación AZ31 y $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D después de 28 días de exposición al ambiente húmedo. Esta ganancia de masa normalmente se asocia con la absorción de H_2O y CO_2 y la consiguiente formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie [351].

Las muestras con recubrimientos Al–PT experimentan ganancias en masa en el intervalo de $1,1\text{--}1,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ para el Mg y la aleación AZ31 y $0,9\text{--}1,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D después de 28 días de ensayo. En estas atmósferas la influencia tanto de la microestructura como de la composición de las aleaciones tiene una influencia significativamente menor que en el caso de las muestras expuestas al ambiente salino. Aunque la porosidad que presentan estos recubrimientos permite la entrada del medio agresivo hacia el sustrato dando lugar a fenómenos de corrosión

galvánica y ganancias de masa superiores a las de los materiales sin tratar. Sin embargo, la intensidad del ataque por corrosión es drásticamente menor debido probablemente a la baja conductividad del electrolito.

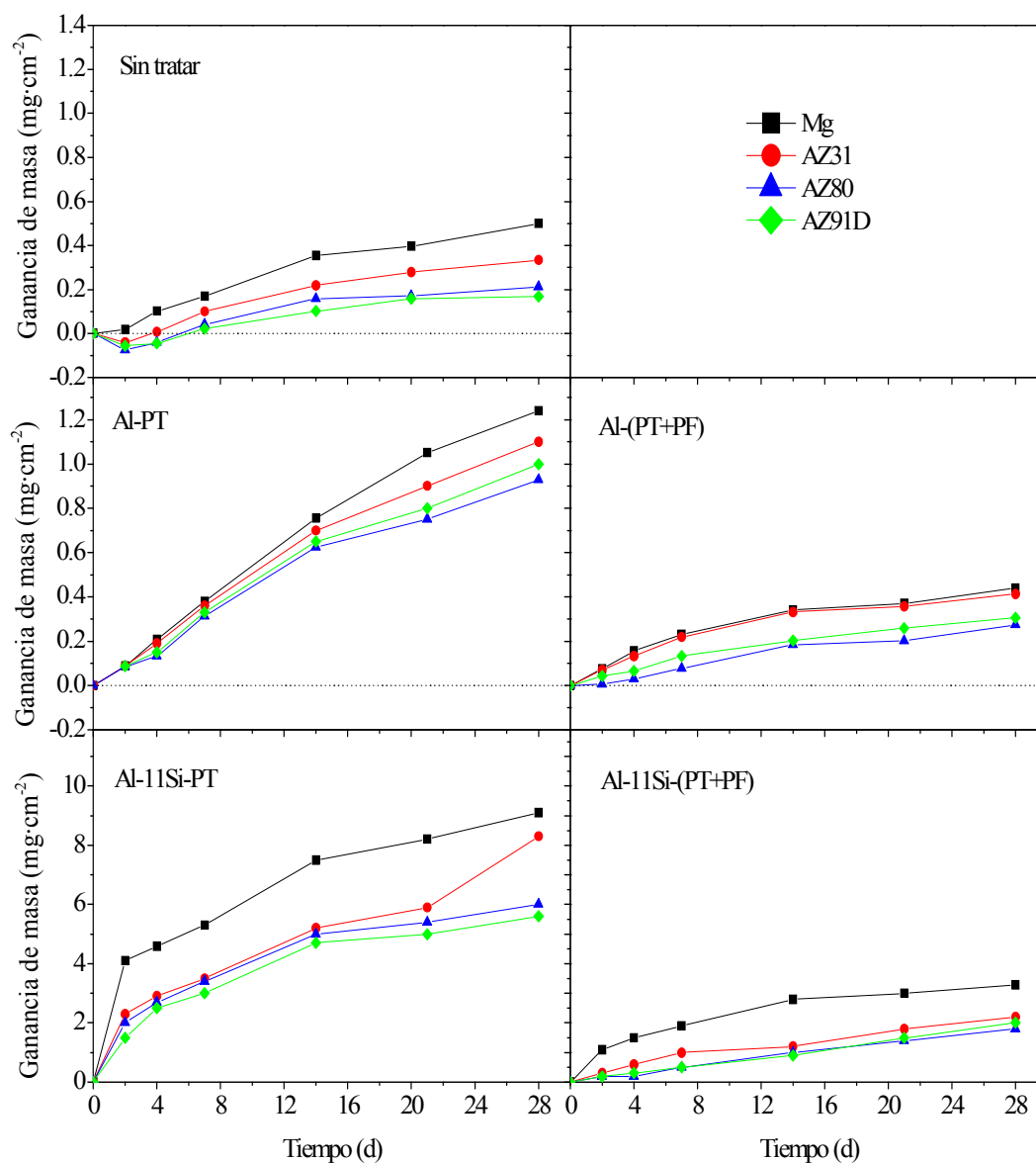


Figura 128. Variación en masa en función del tiempo de exposición a 98% HR y 50 °C para los materiales ensayados con recubrimientos PT y (PT+PF).

Por otro lado, los materiales con recubrimientos compactados por aplicación de presión en frío (Al-(PT+PF)) muestran valores de ganancia en masa significativamente menores



que los materiales con recubrimientos Al-PT y similares a los obtenidos para los materiales sin tratar después de su exposición a 98% HR y 50 °C durante 28 días ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Por tanto, se pone de manifiesto que en este caso los recubrimientos compactados otorgan un mayor grado de protección que los sin compactar, ya que el sustrato no influye en los valores de ganancia de masa observados.

De la misma manera que en atmósferas salinas, los materiales con el recubrimiento Al-11Si-PT muestran peor comportamiento a la corrosión que aquellos con el recubrimiento Al-PT. Las ganancias en masa observadas son del orden de 30 veces superiores a las obtenidas para los materiales sin tratar. De nuevo hay una influencia evidente de la microestructura y composición de las aleaciones ya que se observan amplias diferencias en los datos de ganancias en masa para el Mg y la aleación AZ31 ($9,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $8,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente) y las aleaciones AZ80 y AZ91D ($6,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente) después de 28 días de exposición al ambiente húmedo.

La consolidación de estos recubrimientos mediante aplicación de presión en frío mejora el comportamiento a la corrosión con respecto a los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT pero no con respecto a los recubrimientos de Al con y sin posterior aplicación de presión en frío y a los materiales sin tratar. De nuevo se pone de manifiesto que, debido a la mayor dureza de las partículas de Al-11Si proyectadas, el grado de compactación conseguido es menor que en el caso de las partículas de aluminio y por tanto, es posible que la porosidad residual en el recubrimiento favorezca la penetración del medio agresivo y la participación del sustrato de magnesio en el proceso de corrosión.

Para observar claramente el efecto de los diferentes recubrimientos aplicados, se presentan en la Figura 129 las curvas cinéticas de ganancia de masa para cada material en función del recubrimiento aplicado. El mejor comportamiento a la corrosión lo presentan los materiales con recubrimientos Al-(PT+PF), que son los que experimentan la menor ganancia en masa, muy similar a los materiales sin tratar, mientras que el peor comportamiento a la corrosión lo presentan los recubrimientos Al-11Si-PT, con valores de ganancia en masa muy superiores a los obtenidos con los demás recubrimientos.

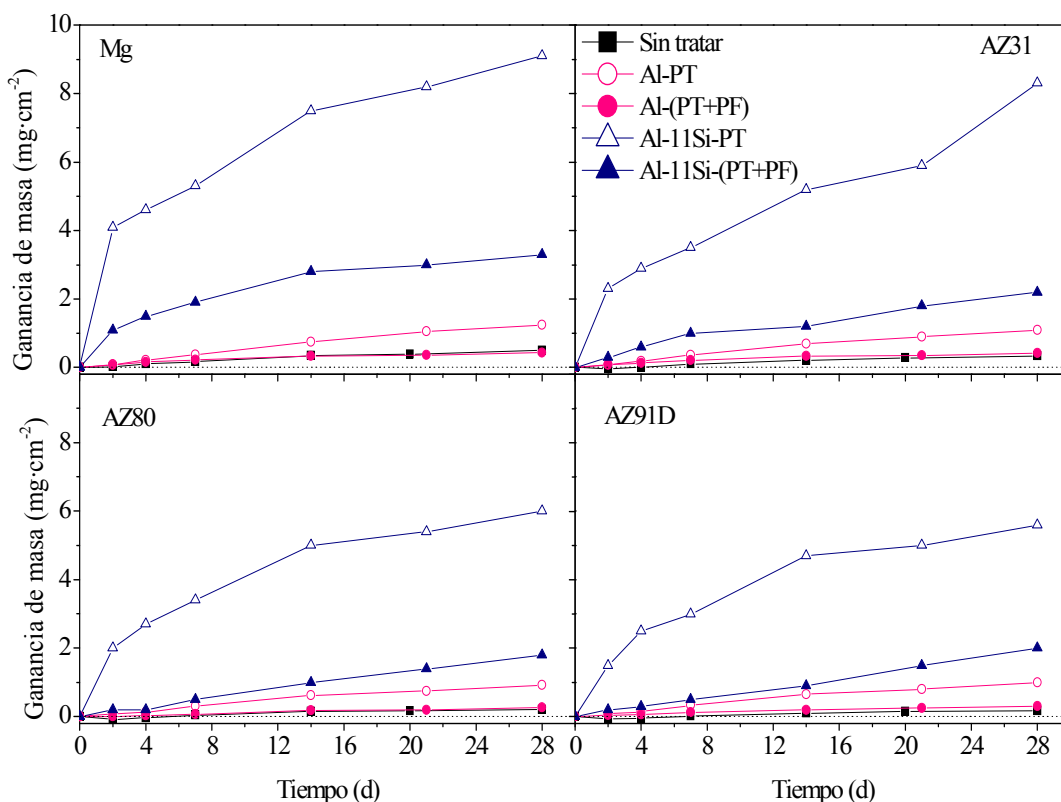


Figura 129. Variación en masa en función del tiempo de exposición a 98% HR y 50 °C para cada material antes y después de aplicar los recubrimientos estudiados.

c) Materiales con tratamiento superficial láser

La Figura 130 muestra las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara climática (98% HR y 50 °C), para los materiales tratados superficialmente por láser.

Todos los materiales con tratamiento láser expuestos a la atmósfera ensayada muestran un comportamiento similar. Se produce una pérdida de masa inicial del orden de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y a continuación, para tiempos superiores a 2 días, la velocidad de corrosión disminuye siendo la pérdida de masa en torno a $0,28 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ después de 28 días. Las aleaciones AZ80 y AZ91D, a pesar de su mayor contenido en Al, muestran una pérdida de masa ligeramente superior a la de los materiales Mg y AZ31. Este hecho puede estar relacionado con el pH de la película de humedad presente sobre la superficie de los

materiales durante el ensayo. De este modo, si se asume que el pH de esta película aumenta debido a la reacción catódica de corrosión, el aluminio presente en las aleaciones AZ80 y AZ91D tiende a pasar a disolución como Al^{3+} , de acuerdo con el diagrama de Pourbaix (Fig.84b). La hidrólisis del catión Al^{3+} reduce el pH y en consecuencia se favorece el proceso de disolución de las aleaciones AZ80 y AZ91D.

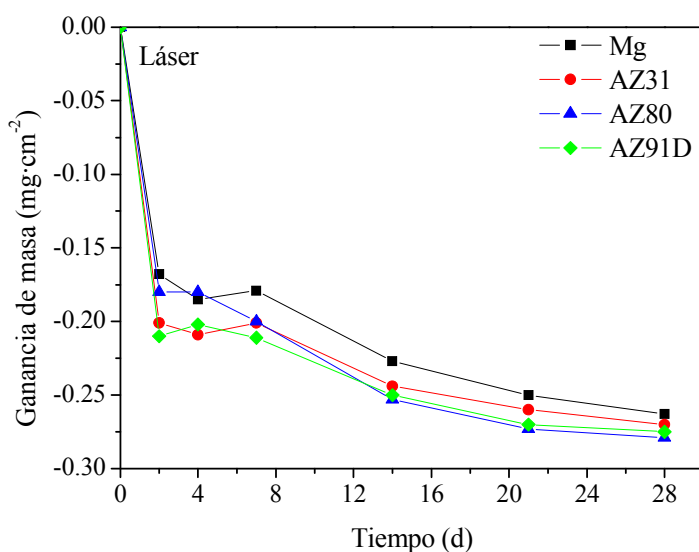


Figura 130. Variación en masa en función del tiempo de exposición a 98% HR y 50°C para cada material con tratamiento superficial láser.

El hecho de que los materiales tratados con láser muestren pérdida de masa en lugar de ganancia en masa, como ocurre en los materiales sin tratar, puede también estar relacionado con el pH de la película de humedad sobre la superficie. De este modo si en los materiales sin tratar se produce un mayor grado de corrosión, el pH puede aumentar lo suficiente como para estabilizar la capa de productos de corrosión dando lugar a valores positivos de ganancia en masa, mientras que en los materiales tratados con láser un proceso de corrosión de menor intensidad no elevaría el pH lo suficiente como para que se estabilice dicha capa, observándose pérdidas de masa. Probablemente a mayores tiempos de exposición a la atmósfera húmeda, la capa láser comience a degradarse y el electrolito contacte con los sustratos, lo que elevaría el grado de corrosión, provocaría el aumento tanto de los valores de pH como de los valores de ganancia en masa.



d) Leyes cinéticas

La Tabla 22 muestra las leyes cinéticas calculadas para los ensayos de humedad a 50 °C y 98% HR para todos los materiales, con y sin tratamiento superficial, ajustadas a un comportamiento lineal ($y = b \cdot t$; y : ganancia en masa; t : tiempo).

Los recubrimientos Al-PT no aportan suficiente protección a los sustratos ya que muestran mayores velocidades de corrosión ($2,8 \times 10^{-2}$ – 4×10^{-2} $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) que los materiales sin tratar y con recubrimientos Al-(PT+PF), los cuales presentan valores similares ($\sim 0,8 \times 10^{-2}$ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$).

Los materiales tratados superficialmente con láser presentan valores de velocidad de corrosión ($\sim 0,3 \times 10^{-2}$ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) que son, en el caso del Mg metálico y de la aleación AZ31, un orden de magnitud inferior a los obtenidos para los materiales sin tratar, mientras que para las aleaciones AZ80 y AZ91D, con mayor contenido en aluminio, estos valores son similares a los que presentan estas aleaciones sin tratamiento. Estos resultados están de acuerdo con los resultados observados en los ensayos en inmersión 3,5% NaCl y en cámara de niebla salina 5% NaCl.

El peor comportamiento a la corrosión en atmósferas húmedas lo presentan las muestras con recubrimientos de Al-11Si, ya que con y sin posterior aplicación de presión en frío alcanzan velocidades de corrosión de aproximadamente 20×10^{-2} $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ y 6×10^{-2} $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ para los recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) respectivamente, es decir, un orden de magnitud superior a los materiales sin tratar. Por lo que este tipo de recubrimientos no son adecuados para la protección del Mg y sus aleaciones contra la corrosión en ambientes con elevado grado de HR.



Tabla 22. Leyes cinéticas experimentales obtenidas a partir del ensayo gravimétrico en cámara climática (98% HR, 50 °C) para todos los materiales en función del recubrimiento aplicado.

Material		Ley Cinética: $y = bt$ [y ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$); t (d)]		r^2
Mg (99,9%)	Sin tratar	$y = 1,6 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Al-PT	$y = 4,1 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,97
	Al-(PT+PF)	$y = 0,9 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Al-11Si-PT	$y = 22 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,95
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 6,2 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Láser	$y = -0,4 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,96
AZ31	Sin tratar	$y = 1,1 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92
	Al-PT	$y = 3,4 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,97
	Al-(PT+PF)	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,97
	Al-11Si-PT	$y = 17 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 5,7 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Láser	$y = -0,4 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,95
AZ80	Sin tratar	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92
	Al-PT	$y = 2,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,95
	Al-(PT+PF)	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,97
	Al-11Si-PT	$y = 12 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 6,1 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Láser	$y = -0,3 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,90
AZ91D	Sin tratar	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92
	Al-PT	$y = 3,0 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,96
	Al-(PT+PF)	$y = 0,8 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Al-11Si-PT	$y = 12 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,98
	Al-11Si-(PT+PF)	$y = 6,7 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,99
	Láser	$y = -0,3 \times 10^{-2}t$	$7 \leq t \leq 28$	0,92



4.4.2. Caracterización de los productos de corrosión

Para evaluar de un modo más completo el comportamiento a la corrosión de todos los materiales se estudia a continuación la caracterización de los productos de corrosión.

a) Materiales sin tratar

✓ Apariencia superficial

La Figura 131 muestra la apariencia superficial de los materiales tras su exposición a diferentes atmósferas húmedas a 25 °C y 50 °C durante 28 días.

En general, la degradación superficial a 80–90 % HR y 25 °C es despreciable, sin embargo se observa que el aumento tanto de la temperatura como de la HR por encima de 25 °C y 90% respectivamente aumenta el grado de deterioro superficial. Así a 98% HR y 25 °C, las superficies de los materiales se oscurecen y se observan productos de corrosión en algunas zonas. A 50 °C y 98% HR, la degradación de los materiales es mayor y sus superficies están prácticamente cubiertas por productos de corrosión después de 28 días de exposición.

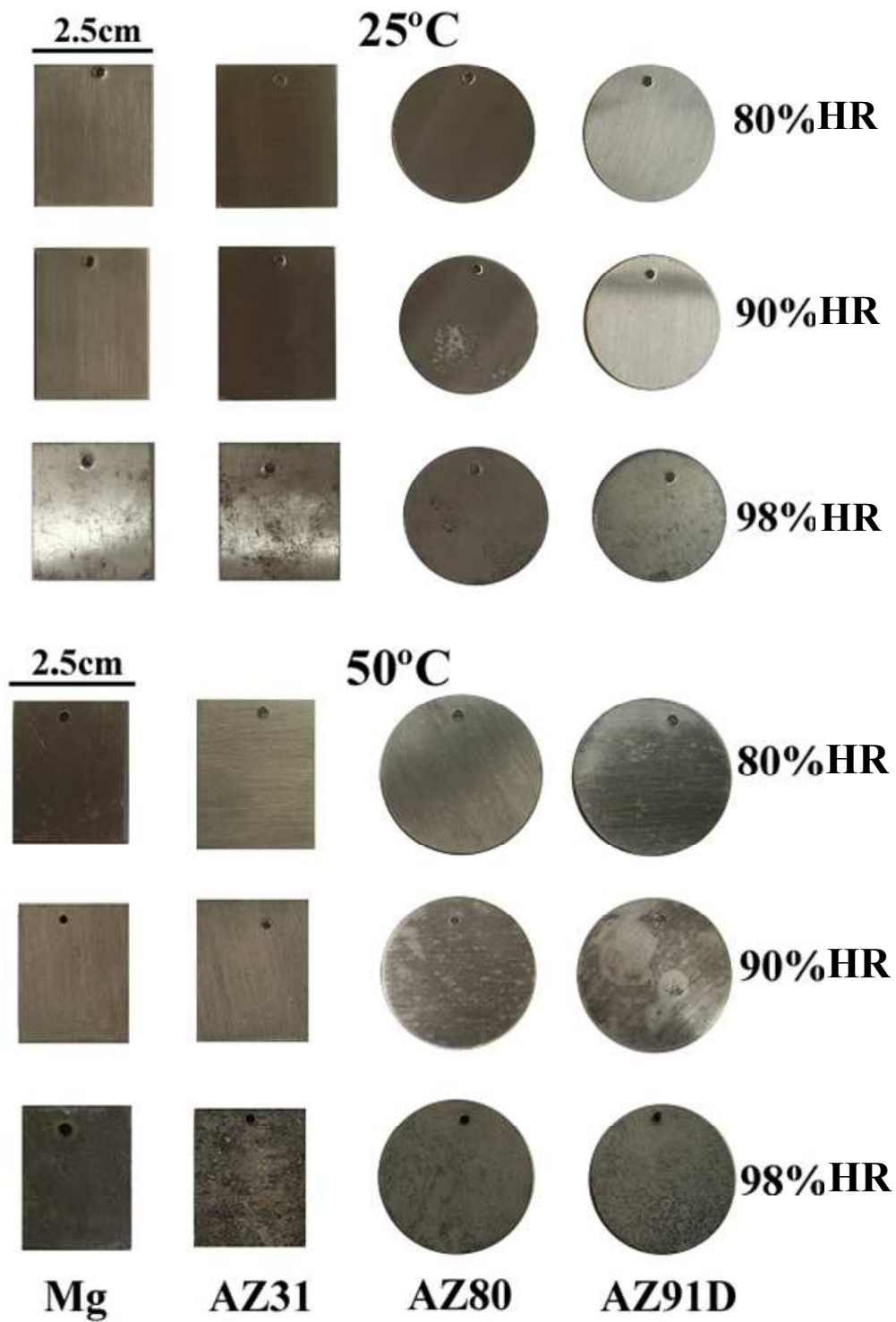


Figura 131. Apariencia superficial de los materiales ensayados después de su exposición a ambientes húmedos a 25 °C y 50 °C después de 28 días.

✓ Inicio de ataque

Las Figuras 132a–d muestran las micrografías del comienzo de ataque por corrosión del Mg y aleaciones Mg–Al después de su exposición durante 4 días a una atmósfera con 98% HR y 50 °C. Se observa que en el Mg la degradación comienza en los límites de grano al ser zonas de menor energía de ionización, mientras que en la aleación AZ31 el ataque comienza en las intercaras α -Mg/Al–Mn tal y como se había predicho a partir de los mapas de potencial por MFA, ya que los compuestos intermetálicos Al–Mn tienen un potencial mucho más elevado que la fase α -Mg y pueden dar lugar a la formación de pares galvánicos (Fig.36, capítulo 4.1.1).

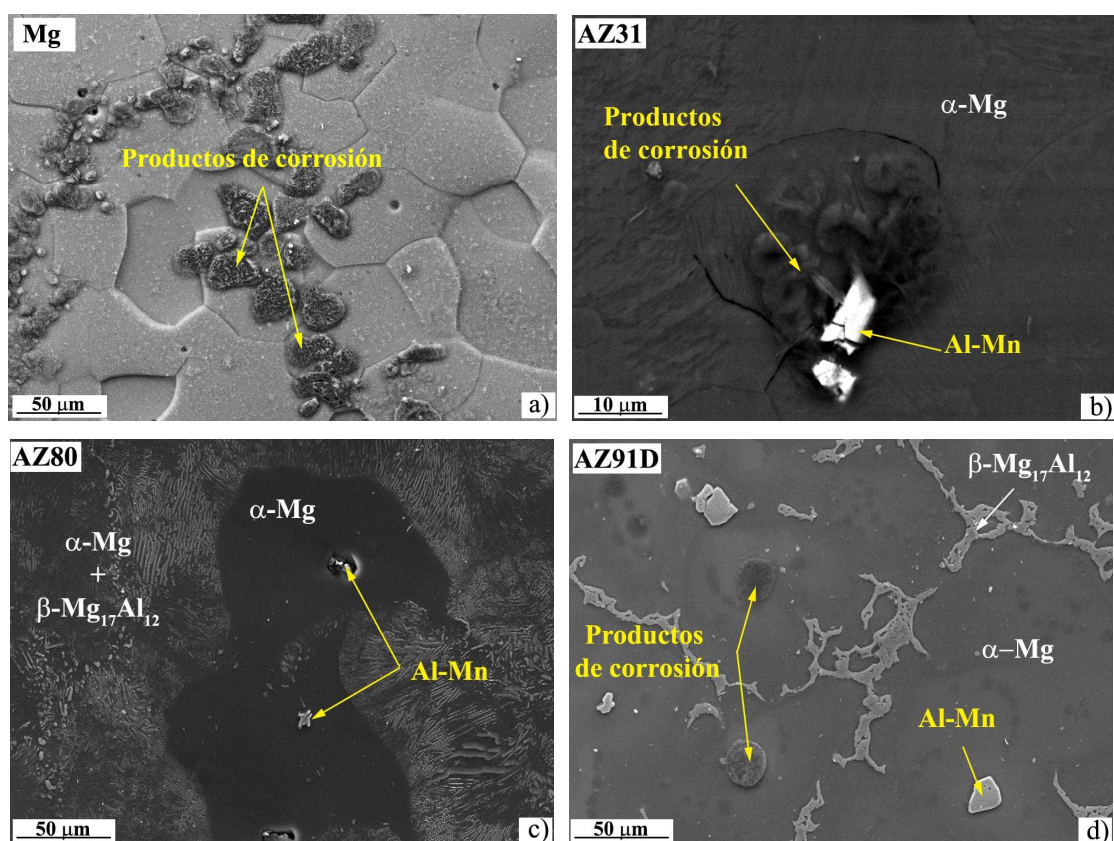


Figura 132. Micrografías MEB de los materiales tras su exposición a 98% HR y 50 °C después de 4 días, (a) Mg, (b) AZ31, (c) AZ80 y (d) AZ91D.

Por otra parte, la aleación AZ80 muestra corrosión preferente en el centro de la fase α -Mg y ocasionalmente corrosión localizada alrededor de las inclusiones Al–Mn, mientras



que los granos con agregado laminar $\alpha + \beta$ no muestran signos severos de corrosión. La aleación AZ91D muestra ataque preferencial en el centro de las dendritas α -Mg, y únicamente se observa corrosión localizada alrededor de las inclusiones Al-Mn cuando éstas se encuentran embebidas en zonas de la aleación con un menor contenido en aluminio. Esto está de acuerdo con los estudios realizados por Jönsson [353] sobre la corrosión atmosférica de la aleación AZ91D, donde se observaba que el ataque también comenzaba en el centro de los granos α -Mg debido a su bajo contenido en aluminio, provocado por fenómenos de segregación, con respecto a otras zonas de la aleación. Aunque las partículas intermetálicas Al-Mn muestran una diferencia de potencial elevada con respecto a la fase α , no participan de forma significativa en el inicio de ataque por corrosión. Esto se debe a su localización en la aleación y área relativa con respecto a otras fases. Si las partículas Al-Mn se sitúan preferentemente en la fase β o en zonas ricas en aluminio, alejadas por tanto de la fase α , se evita su actuación como cátodos durante el proceso de corrosión atmosférica en donde el electrolito es una película fina de agua sobre la superficie.

✓ Corrosión después de 28 días

Las micrografías BSE de las secciones transversales del Mg y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D después de su exposición durante 28 días en un ambiente de elevada humedad (98% HR, 50 °C) revelan la formación de capas finas de productos de corrosión (Fig.133). El mayor espesor de la capa de corrosión se observa en el Mg (10–15 μm) y cubre toda su superficie después de 28 días. En la aleación AZ31 la capa de productos de corrosión también se extiende por toda la superficie aunque su espesor es menor y varía de 1 a 5 μm . Para las aleaciones AZ80 y AZ91D, los productos de corrosión se localizan principalmente en la fase α -Mg y sus espesores son inferiores a 2 μm .

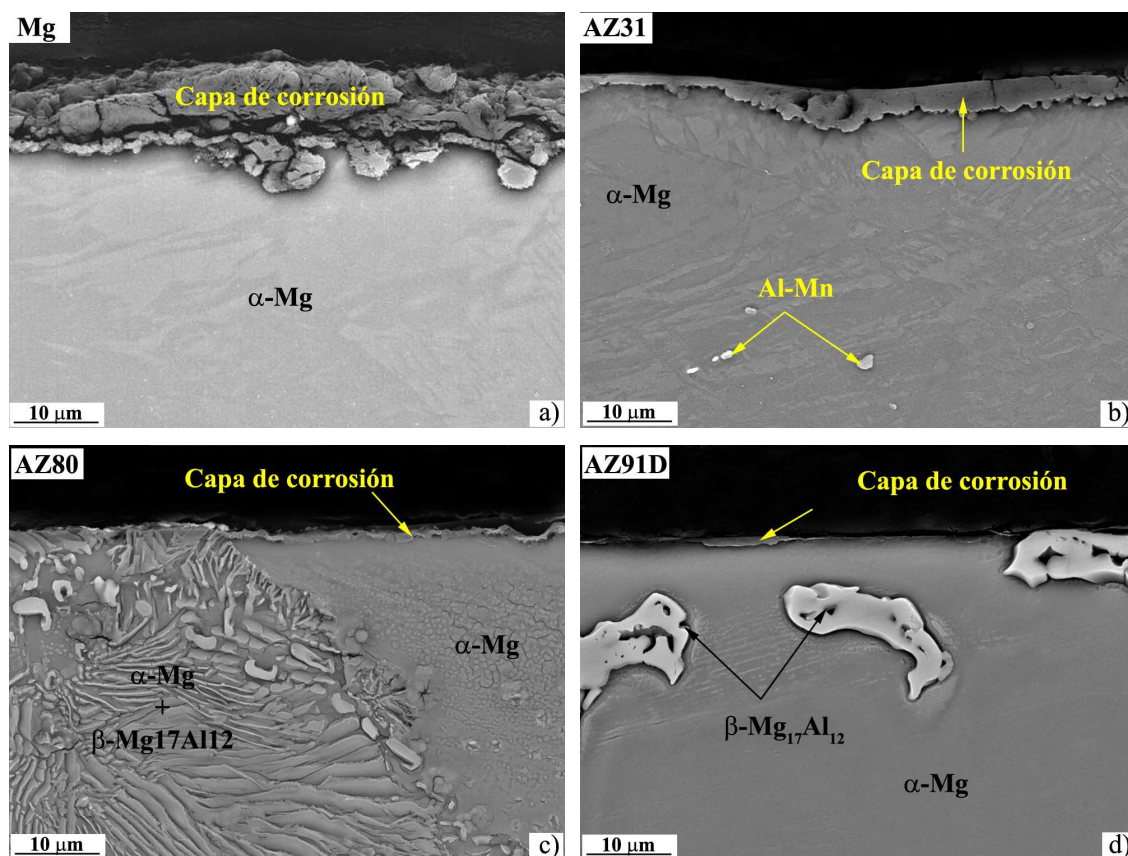


Figura 133. Micrografías BSE de las secciones transversales de las aleaciones tras su exposición a 98% HR y 50 °C durante 28 días (a) Mg, (b) AZ31, (c) AZ80 y (d) AZ91D.

En las micrografías BSE del comienzo de ataque se observaba que para las aleaciones AZ31 y AZ80 la corrosión se localizaba alrededor de los compuestos intermetálicos Al-Mn. Sin embargo, el área reducida de zona catódica correspondiente a los compuestos intermetálicos Al-Mn no es determinante durante el ataque por corrosión para mayores tiempos de exposición. Por ello, después de 28 días, la aleación AZ31 muestra corrosión generalizada con formación de una capa relativamente gruesa de productos de corrosión y en la aleación AZ80 la corrosión se localiza como una película fina sobre la fase α -Mg. Los granos con el agregado laminar $\alpha + \beta$ no muestran corrosión apreciable incluso después de 28 días, lo que posiblemente se deba a la fina red que forman las placas de fase β que impiden el progreso de la corrosión, ya que esta fase presenta una excelente resistencia a la corrosión [133]. Para la aleación AZ91D la corrosión se inicia y continúa a través del centro de las dendritas primarias α -Mg, mientras que las intercaras α -Mg/ β -Mg₁₇Al₁₂ no muestran señales de corrosión galvánica, confirmando lo que ya

se predecía con los mapas de potencial. En el caso de las partículas de Al-Mn, la corrosión galvánica sólo se produce cuando estas partículas se sitúan en el centro de los granos α -Mg (Fig.134), pero no cuando están cerca de la fase β [163].

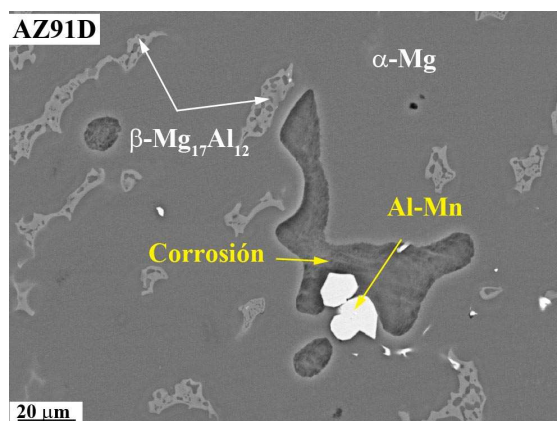


Figura 134. Detalle de la corrosión en la aleación AZ91D alrededor de la partícula Al-Mn tras su exposición a 98% HR y 50 °C durante 28 días. Los productos de corrosión fueron eliminados en una disolución a ebullición de 200 g l⁻¹ Cr₂O₃ durante 15 min.

Estas características están relacionadas con la distribución de aluminio en la aleación. Como se ha visto en el capítulo 4.1.1 de caracterización de las aleaciones, el contenido de aluminio aumenta hacia los límites de grano como resultado de un intenso proceso de segregación durante el proceso de solidificación. Por lo tanto, el bajo contenido de aluminio (5% atómico) hace que el centro de los granos α -Mg sea más activo, sobre todo cuando se localizan en estas áreas las partículas de Al-Mn [132,158,354].

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente, el efecto positivo del aluminio en la resistencia a la corrosión de los materiales estudiados se puede explicar por el alto contenido en aluminio de la fase α -Mg de las aleaciones AZ comparadas con el Mg puro y por la estabilidad de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ que actúa como barrera física frente a la corrosión.

Los valores de ganancia en masa observados para las aleaciones AZ80 y AZ91D ($\sim 26 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$) son algo superiores a los obtenidos por Godard [327] y Southwell [355] para la aleación AZ91D expuesta a atmósferas rurales ($4\text{--}12 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$) y marinas ($22\text{--}19$

$\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$). Esto se debe probablemente a la elevada humedad relativa (98% HR) y temperatura (50 °C) empleadas en este estudio.

En la Figura 135 se muestra un estudio más detallado de la corrosión atmosférica mostrada por la aleación AZ31 donde se ha realizado un mapa de rayos X de los elementos más representativos (Al, Mg, O).

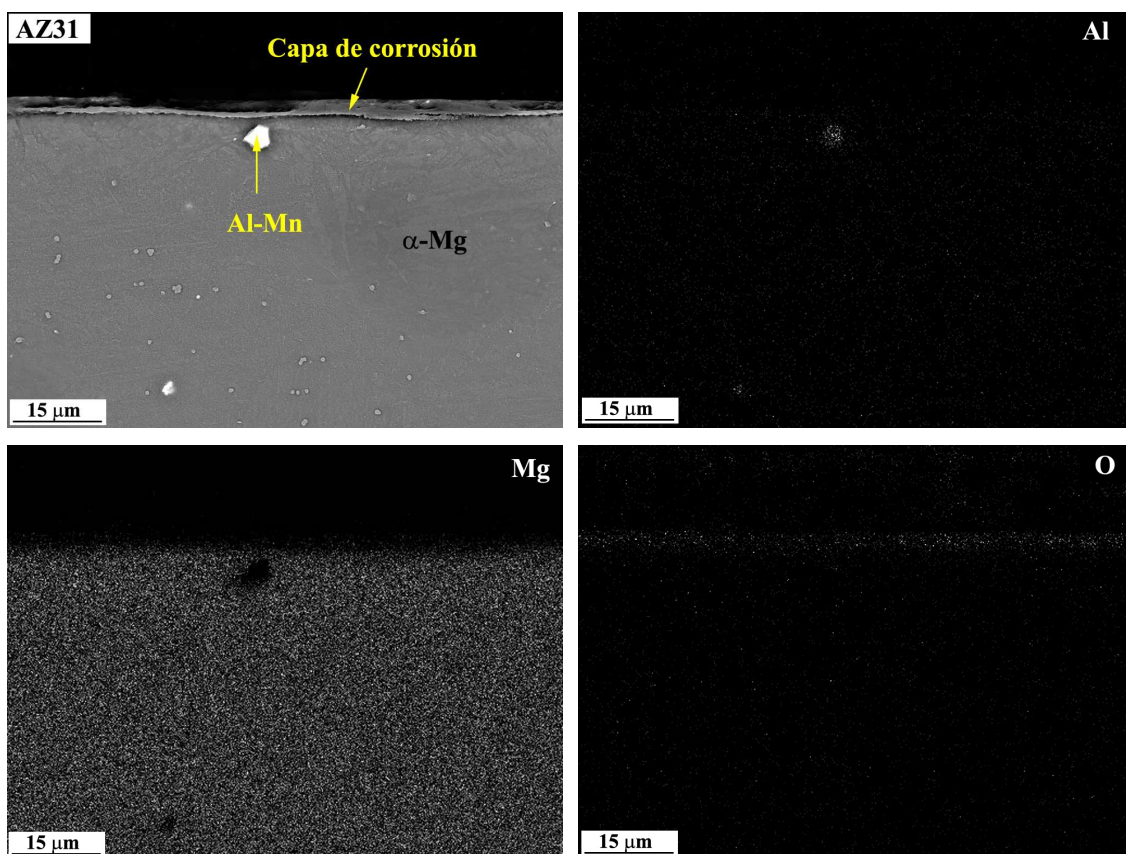


Figura 135. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Al, Mg y O de la aleación AZ31 al finalizar el ensayo de cámara climática (98% HR–50 °C).

De acuerdo con los mapas de rayos X la capa fina y homogénea de productos de corrosión que se forma sobre la superficie de la aleación AZ31 está principalmente constituida por compuestos oxigenados de magnesio. El análisis EDX realizado en la capa de corrosión muestra un 68% atómico de oxígeno y 32% atómico de Mg. Estos compuestos pueden ser desde óxidos e hidróxidos de magnesio hasta carbonatos de

magnesio [350] y su caracterización más detallada se encuentra en el apartado 4.3.3. Resultados similares se observaron para los otros materiales estudiados.

b) Materiales con recubrimientos de Al por proyección térmica

La Figura 136 muestra, a modo de ejemplo, la morfología superficial del Mg y la aleación AZ80 con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) después de 28 días de exposición a la atmósfera de elevada humedad (98% HR y 50 °C).

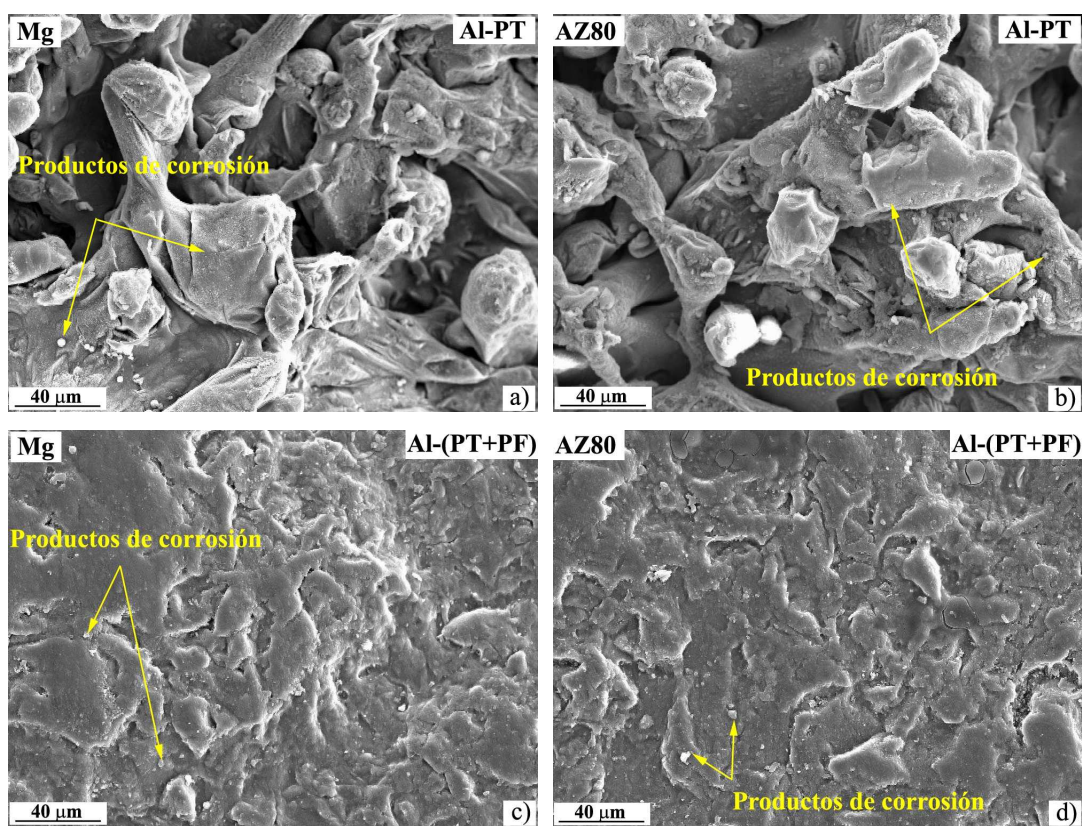


Figura 136. Aspecto superficial del (a, c) Mg y la aleación (b, d) AZ80 recubiertas con Al-PT y Al-(PT+PF) después de 28 días de exposición a 98% HR y 50 °C.

Se observa que, tanto las superficies de los materiales con recubrimiento Al-PT como Al-(PT+PF) permanecen prácticamente sin ataque después de 28 días en el medio agresivo. Las micrografías superficiales, por tanto, apoyan los resultados obtenidos mediante ensayos gravimétricos y justifican las bajas velocidades de corrosión observadas en ambos recubrimientos.

En el estudio MEB de las secciones transversales de la aleación AZ80 con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) (Fig.137a y 137b respectivamente), se muestra que prácticamente no hay signos de corrosión tanto para los recubrimientos obtenidos por PT como para los PT+PF.

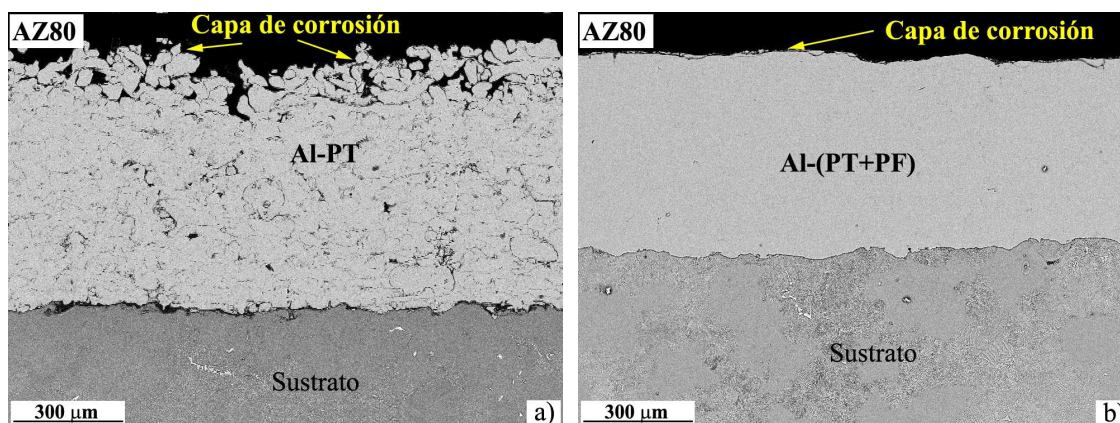


Figura 137. Micrografía BSE de la aleación AZ80 con recubrimientos (a) Al-PT y (b) Al-(PT+PF) después de 28 días de exposición a 98% HR y 50 °C.

Es posible apreciar a mayores aumentos como los productos de corrosión que se forman en los recubrimientos Al-PT están principalmente constituidos por Al y O, tal como se observa en el análisis EDS, y que se distribuyen tanto en la superficie como en las cavidades de dichos recubrimientos (Fig.138).

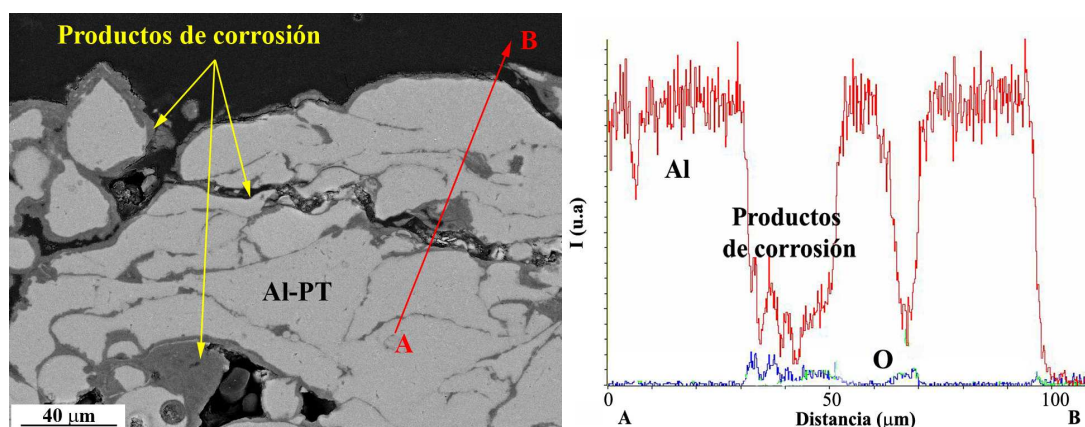


Figura 138. Morfología BSE del recubrimiento Al-PT después de 28 días en atmósfera húmeda y análisis EDS a lo largo de la línea A-B.

Para el caso de los recubrimientos Al-(PT+PF), el grado de corrosión es tan pequeño que prácticamente no se detecta, tal como se observa en los mapas de rayos X y micrografía de la sección transversal de la aleación AZ31 (Fig.139), donde el análisis muestra una capa rica en oxígeno de pequeño espesor y concentrada en la superficie.

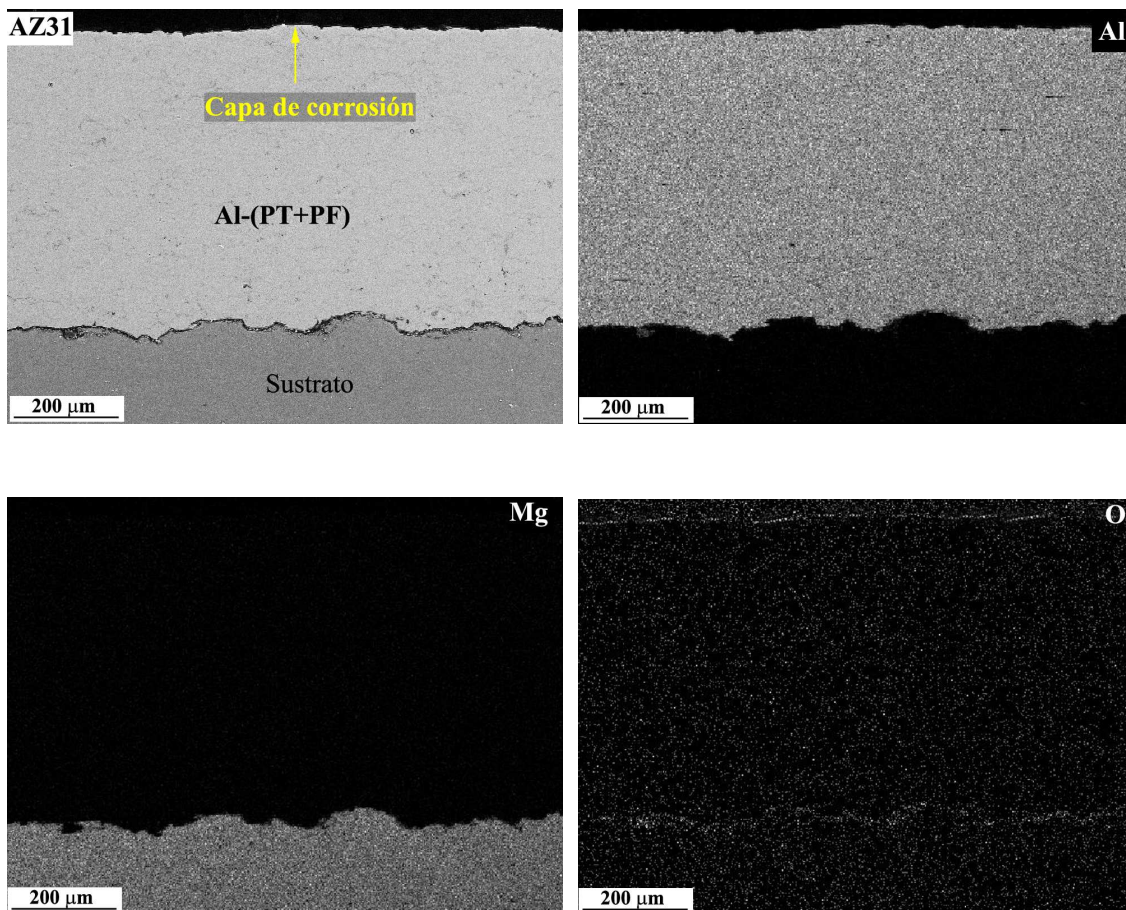


Figura 139. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Al, Mg y O de la aleación AZ31 con recubrimiento Al-(PT+PF) después de 28 días de exposición a 98% HR y 50 °C.

c) Materiales con recubrimientos de Al-11Si por proyección térmica

Las micrografías superficiales obtenidas por MEB del Mg y la aleación AZ80 después de su exposición a la atmósfera húmeda durante 28 días para los recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) se muestran en la Figura 140.

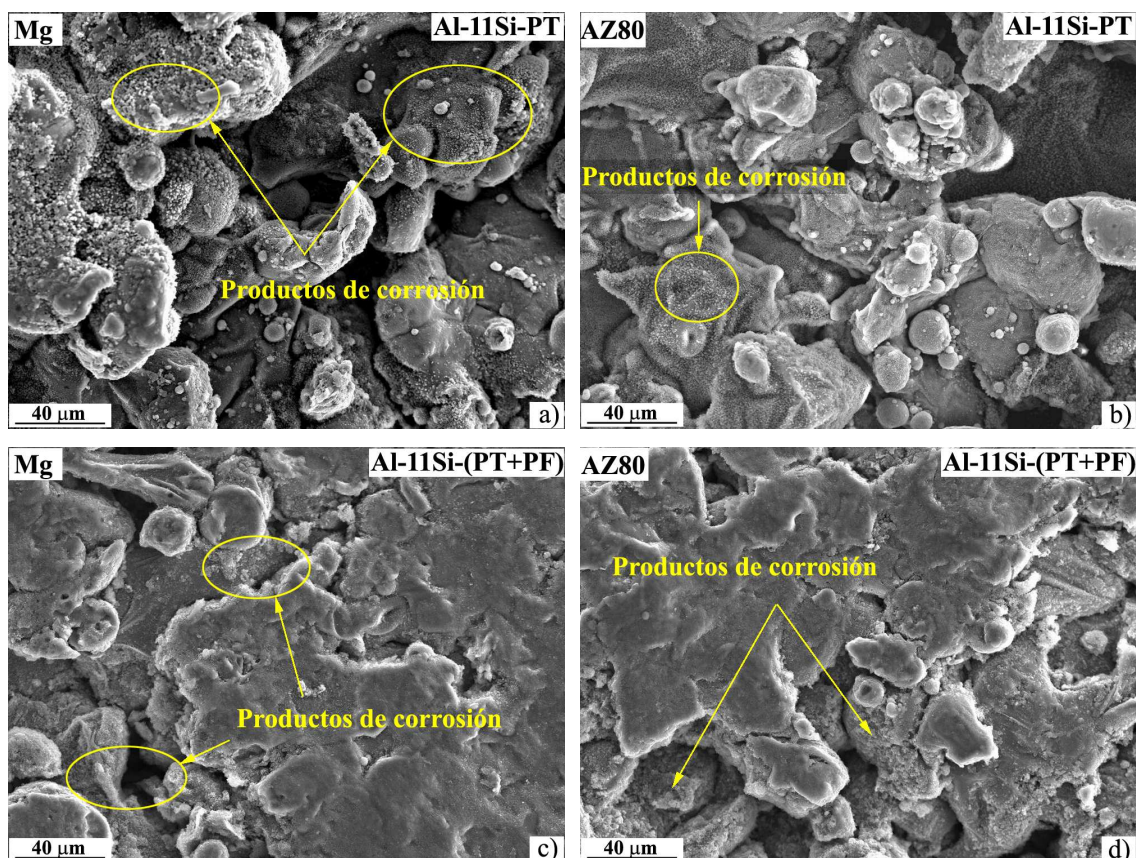


Figura 140. Aspecto superficial del Mg y la aleación AZ80 recubiertas con Al-11Si-PT (a, b) y Al-11Si-(PT+PF) (c, d) después de 28 días de exposición a 98% HR y 50 °C.

Se puede observar como el crecimiento de los productos de corrosión sobre la superficie del material es bastante homogéneo y más abundante que en el caso de los recubrimientos de Al. No obstante, para los recubrimientos Al-11Si-PT el bajo grado de corrosión que se observa en las micrografías no se corresponde con los datos de ganancia de masa de los ensayos gravimétricos, lo que sugiere un fenómeno de corrosión galvánica entre el recubrimiento y el sustrato debido a la elevada porosidad de estos recubrimientos.

Como se observa en las micrografías BSE de las secciones transversales de las muestras con recubrimientos de Al-11Si-PT después de 28 días de exposición a la atmósfera agresiva (98% HR y 50 °C) (Fig.141), se han originado pares galvánicos entre el recubrimiento y el sustrato con la consiguiente formación de una capa gruesa de

productos de corrosión provocando la pronta degradación del material y el levantamiento del recubrimiento.

El espesor de la capa de productos de corrosión es de $\sim 510\ \mu\text{m}$ para el Mg y la aleación AZ31 y de $\sim 340\ \mu\text{m}$ para las aleaciones AZ80 y AZ91D, por lo que se observa que estos recubrimientos no aportan protección a los sustratos ensayados y el grado de corrosión del material depende tanto de la microestructura como del contenido de Al en las aleaciones.

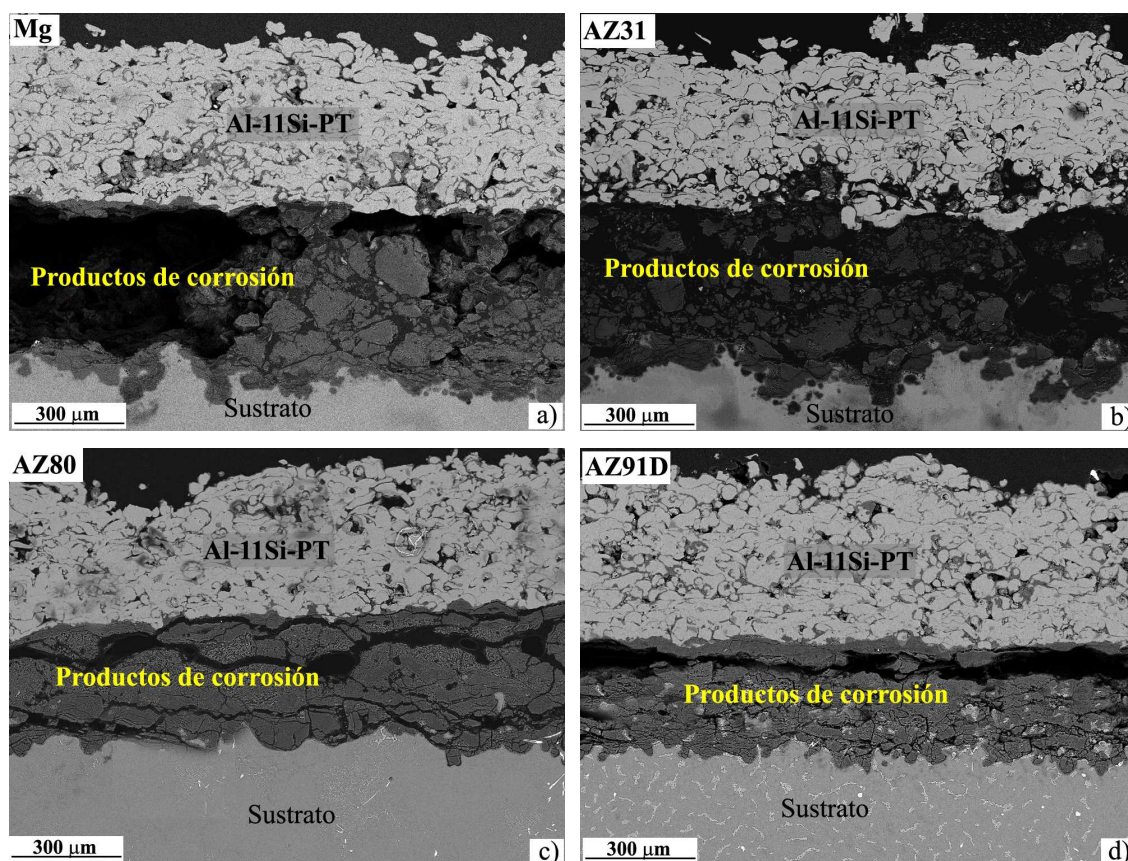


Figura 141. Morfología BSE de la sección transversal del Mg y sus aleaciones con recubrimientos Al-11Si-PT después de 28 días en atmósfera húmeda.

En la Figura 142 se muestra un estudio de los productos de corrosión para la aleación AZ91D. Se observa como la porosidad favorece la formación de productos de corrosión en el recubrimiento y además debido a la interconexión de poros entre los “splats” o partículas proyectadas se favorece el ataque del sustrato por el medio agresivo.

Los mapas de rayos X de los elementos revelan que probablemente se forman dos tipos de productos, los correspondientes al recubrimiento, que son óxidos/hidróxidos de aluminio y óxidos/hidróxidos de magnesio como consecuencia de la corrosión del sustrato.

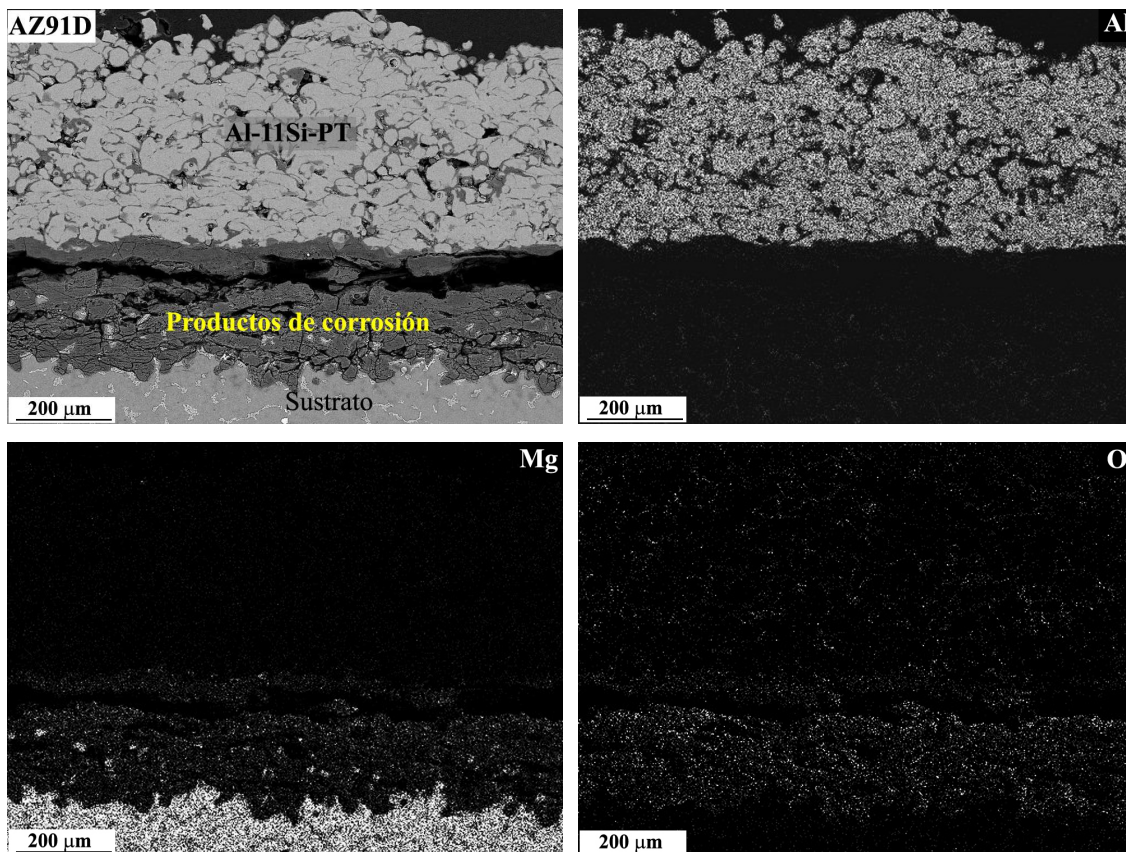


Figura 142. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Al, Mg y O de la aleación AZ91D con recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) tras finalizar el ensayo de cámara climática.

La consolidación de los recubrimientos Al-11Si-PT por aplicación de presión en frío reduce el grado de porosidad evitando por tanto la formación de pares galvánicos entre sustrato y recubrimiento en las condiciones ensayadas (98% HR y 50 °C), tal y como se observa en la Figura 143.

La capa de productos de corrosión formada en la superficie del recubrimiento es prácticamente inapreciable. Y la mayor ganancia en masa que se ha observado en los

ensayos gravimétricos en comparación con los recubrimientos Al-(PT+PF), se debe a la mayor porosidad del recubrimiento que permite la entrada, en baja proporción dada la reducida agresividad del ensayo, del agente agresivo a través de los poros con la consiguiente formación de productos de corrosión en el recubrimiento.

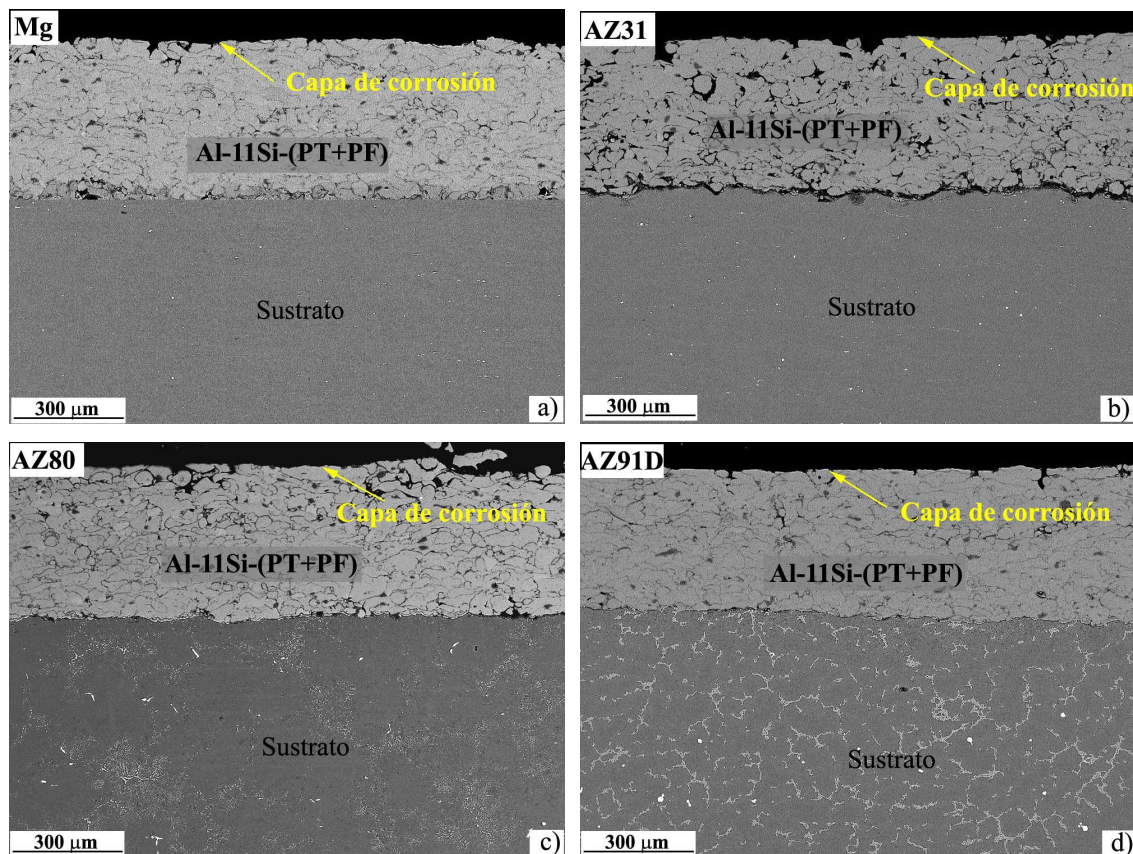


Figura 143. Morfología BSE de la sección transversal del Mg y sus aleaciones con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) después de 28 días en atmósfera húmeda. a) Mg, b) AZ31, c) AZ80 y d) AZ91D.

La Figura 144 muestra un detalle donde se visualiza la interconexión de poros y la formación de canales sobre los que se van formando los productos de corrosión, prácticamente inexistentes por la baja agresividad de este ensayo. Las micrografías permiten por tanto justificar los resultados obtenidos mediante los ensayos gravimétricos.

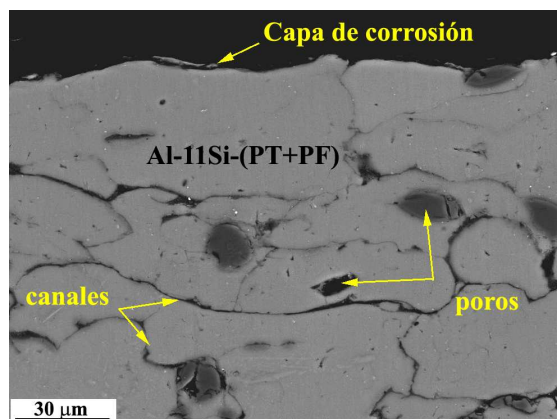


Figura 144. Detalle del recubrimiento Al-11Si-(PT+PF) sobre la aleación AZ31 tras su exposición a 98% HR y 50 °C.

d) Materiales con tratamiento láser

La Figura 145 muestra el aspecto superficial del Mg y la aleación AZ91D tratadas con láser después de 28 días en atmósfera húmeda.

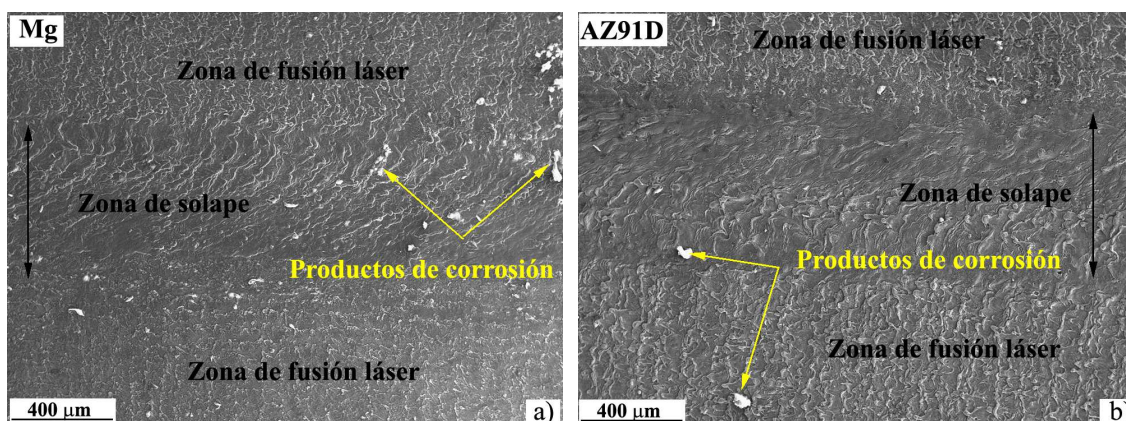


Figura 145. Aspecto superficial del (a) Mg y (b) la aleación AZ91D con tratamiento superficial láser después de 28 días de exposición a 98% HR y 50 °C.

En el Mg se observa mayor grado de corrosión en comparación con la superficie de la aleación AZ91D. En ambos casos los productos de corrosión se distribuyen al azar por las superficies, lo que indica que las zonas de solape, a pesar de que normalmente son zonas de acumulación de poros, no son en este caso zonas de corrosión preferente. Hay

autores que observan corrosión preferente en estas zonas [331,332] aunque en otros casos, como por ejemplo en la aleación AZ91D con tratamiento láser de Nd:YAG expuesta durante 8 días en 5% NaCl a 25°C, se produce la corrosión en el centro de las zonas de fusión mientras que las zonas de solape quedan menos corroídas [318].

La Figura 146 muestra un detalle de la vista longitudinal (Fig.146a) y sección transversal (Fig.146b) de los productos de corrosión formados sobre la superficie del Mg tratado con láser y expuesto a 98% HR y 50 °C durante 28 días. Se observa como los productos de corrosión cubren poca superficie de la muestra y en la sección transversal se pone de manifiesto un mayor contenido en oxígeno en la parte externa de la capa láser, de acuerdo con los análisis EDX (Tabla 23), lo que indica que la capa láser proporciona suficiente protección en este tipo de ensayo, incluso para el Mg puro comercial.

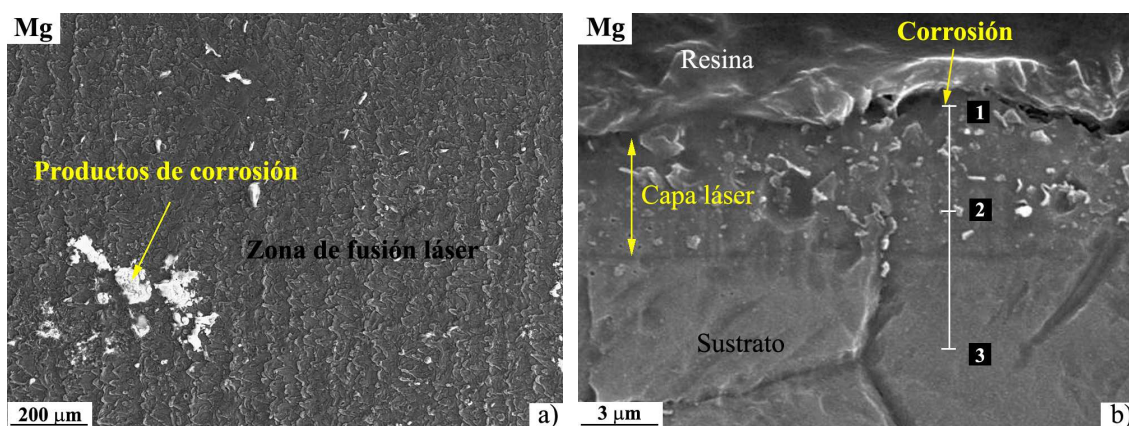


Figura 146. Detalle de la corrosión del Mg tratado con láser después de 28 días de exposición a 98% HR y 50°C. (a) aspecto superficial, (b) sección transversal.

Tabla 23. Variación de la concentración de Mg y O en el Mg tratado con láser.

Espectro	Elementos (% atómico)	
	Mg	O
1	81,6	18,4
2	95,5	4,5
3	97,2	2,8

El estudio de las secciones transversales realizado por microscopía BSE de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D con fusión láser se muestra en la Figura 147, donde se observa el insignificante grado de corrosión para los materiales después de 28 días a 98% HR y 50 °C. Esto está de acuerdo con lo ensayos gravimétricos donde aproximadamente la pérdida de masa después de 28 días observada se corresponde con la disolución de entre 1–2 μm de Mg en la parte más externa.

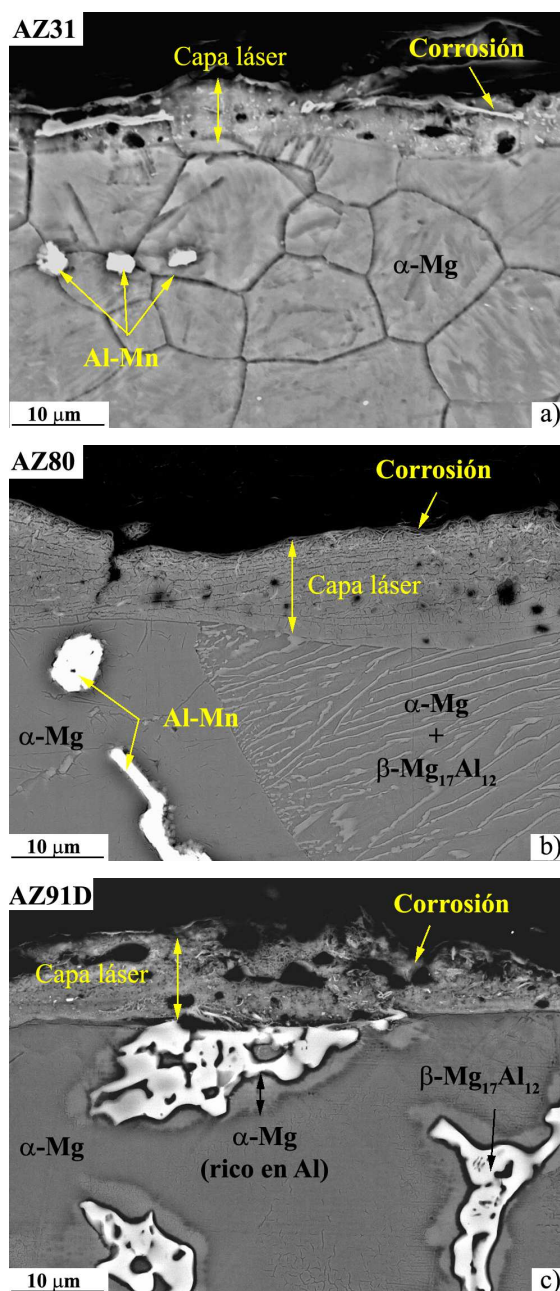


Figura 147. Micrografía BSE de la aleación (a) AZ31, (b) AZ80 y (c) AZ91D con fusión superficial láser tras finalizar el ensayo de cámara climática.

4.4.3. Caracterización de los productos de corrosión por DRX

Los difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) de todos los materiales, después de su exposición durante 28 días en cámara climática a 50°C y 98% HR, identifican la presencia de hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) como los principales productos de corrosión, que se encuentran comúnmente durante la corrosión atmosférica de las aleaciones de magnesio [351]. Hay que considerar también la posibilidad de formación de productos de corrosión de naturaleza amorfa ya que estos no son detectables con la técnica DRX. En cualquier caso, es de esperar que estén principalmente compuestos por Mg y O de acuerdo con los análisis EDX y mapas de rayos X mostrados anteriormente. La presencia de magnesio metálico en todos los difractogramas de rayos X se debe al efecto de los sustratos y a la baja absorción de rayos X de las películas finas de productos de corrosión (Fig.148).

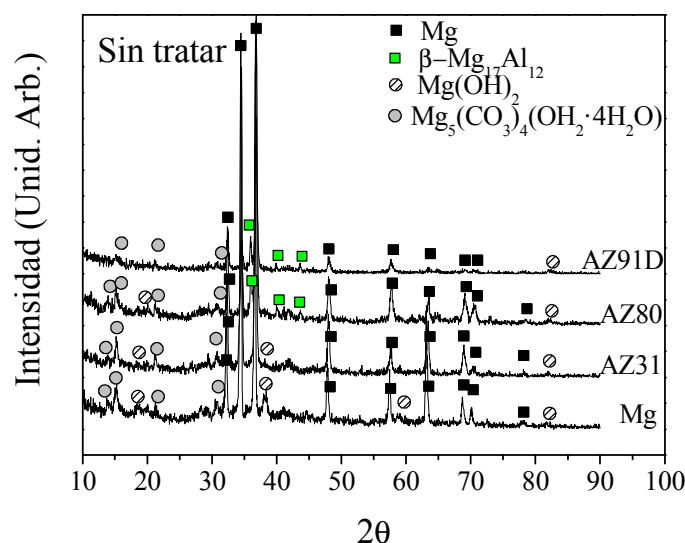


Figura 148. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales sin tratar después de 28 días a 98% HR y 50°C .

Si se tiene en cuenta el diagrama de estabilidad termodinámica del sistema $\text{Mg-H}_2\text{O-CO}_2$ (Fig.149) [344], la brucita sólo es estable a bajas presiones parciales de CO_2 . Por tanto, para los niveles de CO_2 que presenta la atmósfera ordinaria, la brucita reacciona

con el dióxido de carbono para formar carbonatos de magnesio como la magnesita (MgCO_3), nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [147].

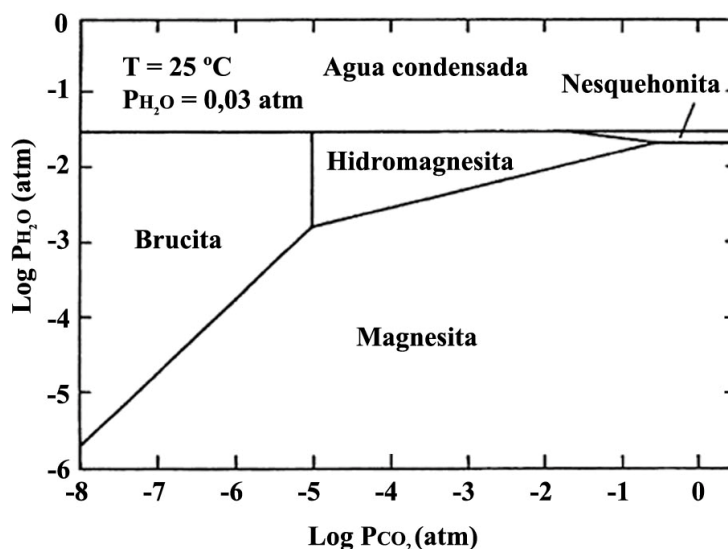


Figura 149. Diagrama de fase del sistema $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ en la región sólido-vapor. El diagrama es isotérmico a 25°C [344].

Los resultados observados están de acuerdo con lo encontrado por Jönsson [344], que, de acuerdo con los análisis por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de los productos de corrosión de la aleación AZ91D expuesta a 95% HR y 25°C planteó un esquema del proceso de corrosión en atmósferas húmedas tal como el que muestra la Figura 150.

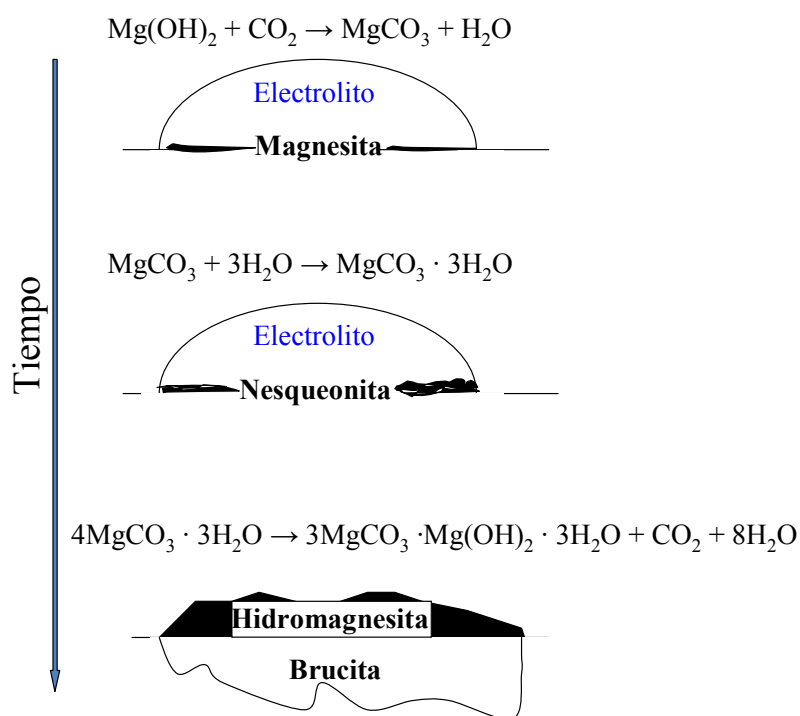


Figura 150. Esquema del proceso de corrosión tras la exposición a atmósferas húmedas según Jönsson [344].

De acuerdo con este esquema la proporción relativa de brucita/hidromagnesita parece depender de la cantidad de productos de corrosión que se forman sobre la superficie de los materiales y de la difusión del CO_2 a través de ellos. Así por una parte, en atmósferas salinas la brucita predomina debido a que la difusión del CO_2 sólo se produce en las capas externas de los productos de corrosión. Mientras que por otra parte, en ambientes húmedos no clorurados se considera que el CO_2 penetra más fácilmente a través de la capa de productos de corrosión, que presenta un menor espesor que en el caso de atmósferas salinas, favoreciéndose así una mayor proporción de carbonatos de magnesio [147,344].

Por lo general la formación de carbonatos de magnesio otorga cierto carácter protector a la película de productos de corrosión en ambientes húmedos [352]. Así por ejemplo la mayor resistencia a la corrosión que muestran las aleaciones AZ80 y AZ91D en comparación con el Mg y la aleación AZ31 podrían explicarse por un mayor contenido en carbonatos tal y como se ha visto por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

(XPS) [351]. Aunque también hay que tener en cuenta otros factores que influyen en la resistencia a la corrosión como son la microestructura y composición de la aleación.

Los difractogramas de rayos X para las muestras con recubrimientos Al-PT (Fig.151) muestran únicamente picos de Al, sin indicio alguno de la presencia de picos de productos de corrosión. Mientras que las muestras con recubrimientos Al-(PT+PF) muestran picos de baja intensidad de bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

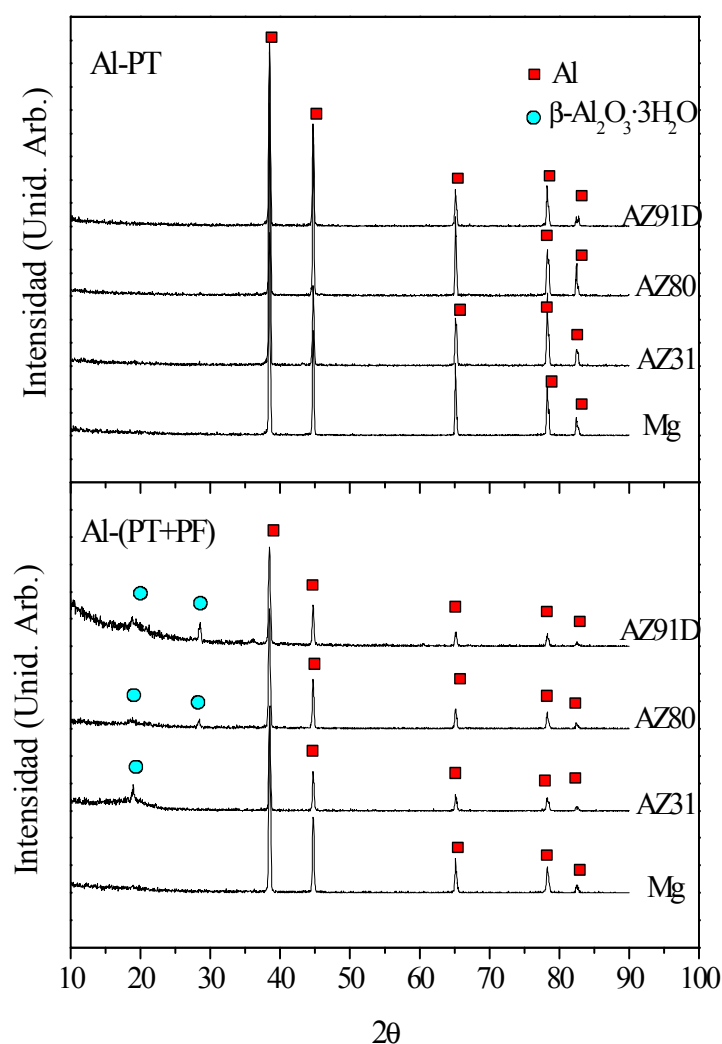
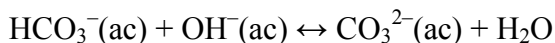
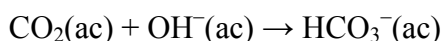
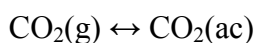


Figura 151. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-(PT+PF) después de 28 días a 98% HR y 50°C .



Este resultado aparentemente contradictorio, teniendo en cuenta la mayor ganancia en masa de los recubrimientos Al-PT frente a los Al-(PT+PF), se explica por la distribución de los productos de corrosión. Así en el caso de los recubrimientos Al-PT éstos se distribuyen por el interior del recubrimiento mientras que en los recubrimientos Al-(PT+PF) se localizan en la superficie del recubrimiento siendo más fácilmente detectables por DRX de incidencia rasante.

A diferencia de lo que ocurre con los materiales sin tratar, en los materiales con recubrimientos de Al no se forman productos carbonatados ya que bajo estas condiciones no se forma ningún carbonato de aluminio estable. De cualquier modo el CO₂ también influye en la corrosión de estos materiales ya que se sabe que puede acidificar el medio según las reacciones:



Como resultado, el pH que se alcanza bajo estas condiciones favorece la formación de óxidos de aluminio estables (Fig.84b diagrama de Pourbaix del Al).

Los difractogramas de rayos X para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) (Fig.152) revelan picos de bayerita como único producto de corrosión. La baja intensidad de los picos de bayerita puede ser debida a que el espesor de la capa de productos de corrosión es muy pequeño, siendo estos picos en los materiales con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF) de mayor intensidad debido a la formación preferente de productos de corrosión en la región más superficial de los recubrimientos, ya que en el caso de los recubrimientos proyectados (Al-11Si-PT) la interconexión de poros permite de nuevo que los productos se formen en el interior del recubrimiento y no se acumulen exclusivamente en la superficie.

No se observan picos de brucita o hidrotalcita como ocurría en los ensayos de inmersión en NaCl 3,5%, que indicaría ataque del sustrato tal y como se ha observado en el estudio realizado por MEB. Probablemente estos productos de corrosión no se detectan

por difracción de rayos X debido a las limitaciones que presenta esta técnica para identificar productos de corrosión que se encuentran lejos de la superficie.

Por otro lado, la película de corrosión no es de gran espesor ya que se detectan picos de Al y Si, que son los componentes del recubrimiento, quedando por tanto sin enmascarar por la película de corrosión.

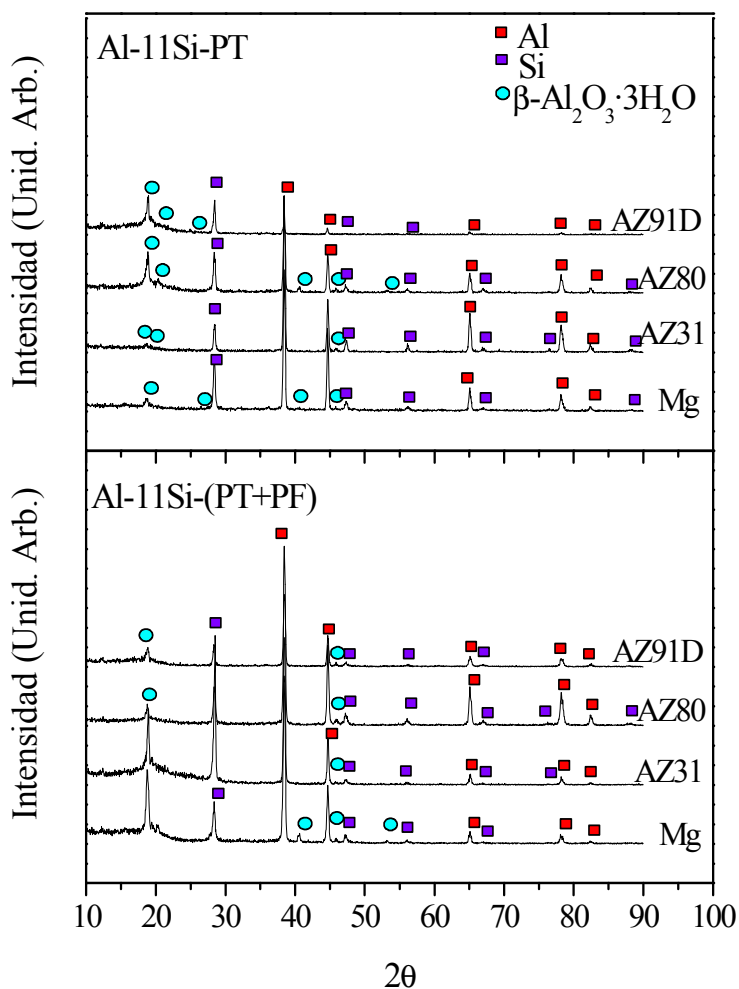


Figura 152. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con recubrimientos Al-11Si-PT y Al-11Si-(PT+PF) después de 28 días a 98% HR y 50°C .

En la Figura 153 se muestran los difractogramas de difracción de rayos X para las muestras con tratamiento superficial láser después del ensayo en cámara climática a

98% HR y 50 °C. Se observan picos de brucita, hidromagnesita y Mg lo que indica que la presencia de la capa láser no afecta significativamente a la composición de los productos de corrosión. La mayor intensidad de los picos de Mg respecto a los los picos de brucita es indicativo de la baja degradación de las muestras.

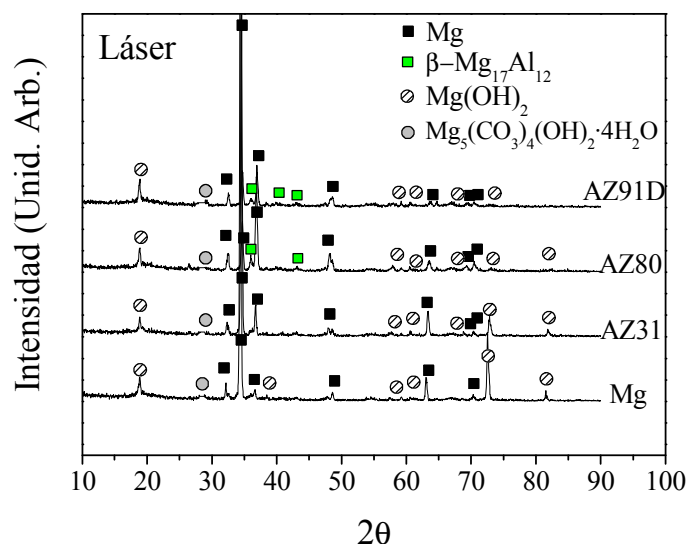


Figura 153. Difractogramas de rayos X bajo incidencia rasante (1°) para los materiales con fusión superficial láser después de 28 días a 98% HR y 50°C.

4.3.4. Conclusiones parciales

1. El grado de corrosión del Mg y las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D aumenta con la humedad relativa y la temperatura. La adición de Al y la microestructura solo influyen para humedades relativas mayores del 90%. Por ello las aleaciones AZ80 y AZ91D, con mayor contenido en Al, presentan valores de ganancia en masa de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ frente a los valores de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0,35 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtenidos para el Mg y la aleación AZ31 respectivamente a 98% HR y 50 °C.
2. El inicio del ataque por corrosión se produce en los límites de grano para el Mg y se localiza en las intercaras $\alpha\text{-Mg/Al-Mn}$ en las aleaciones AZ31 y AZ80 debido a la diferencia de potencial entre estas fases según se ha observado por



MFA. Para la aleación AZ91D el ataque comienza en el centro de las dendritas α -Mg debido al menor contenido en Al en estas zonas. Para mayores tiempos de exposición la corrosión es generalizada para el Mg y la aleación AZ31 mientras que en la aleación AZ80 se observa disolución preferente de los granos α -Mg. En el caso de la aleación AZ91D la corrosión sigue progresando a través del centro de las dendritas α -Mg sin que se produzca corrosión galvánica en las intercaras α -Mg/ β -Mg₁₇Al₁₂. Ocasionalmente se forman pares galvánicos alrededor de las partículas Al-Mn cuando se sitúan en áreas con bajo contenido en Al. Los productos de corrosión observados para estos materiales bajo estas condiciones (98% HR, 50 °C) son brucita (Mg(OH)₂) e hidromagnesita (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) principalmente. Estos resultados están de acuerdo con los ensayos gravimétricos de inmersión en 3,5% NaCl y en cámara de niebla salina.

3. Los recubrimientos Al-PT no proporcionan suficiente protección a los sustratos de magnesio ya que, debido al elevado grado de porosidad que presentan, el medio agresivo penetra fácilmente hasta el sustrato y da lugar a ganancias de masa (0,9–1,2 mg·cm⁻²) superiores a las obtenidas para los materiales sin tratar. Sin embargo la consolidación de estos recubrimientos mediante aplicación de presión en frío (Al-(PT+PF)) proporciona una mayor protección a los materiales, obteniéndose valores de masa (0,3 mg·cm⁻²) similares a los de las aleaciones sin tratar e iguales para todos los materiales independientemente del sustrato. En el caso de los recubrimientos Al-11Si-PT la porosidad es mayor que la de los recubrimientos Al-PT, debido probablemente a la mayor resistencia a la deformación plástica de las partículas Al-11Si frente a las de Al. Por tanto, el ataque por corrosión es mucho mayor llegando incluso a producirse pares galvánicos entre el sustrato y recubrimiento. Cuando estos recubrimientos se consolidan por aplicación de presión en frío no se observa corrosión galvánica, no obstante las ganancias en masa observadas son elevadas (1,8–3,2 mg·cm⁻²) y mayores que para los materiales sin tratar por lo que estos recubrimientos no aportan suficiente protección al Mg y sus aleaciones. La razón por la que no se producen pares galvánicos, entre recubrimiento y sustrato, como se detectaba en las muestras ensayadas en medios salinos, puede ser debido a



que se retrasa el proceso de corrosión por la baja conductividad del electrolito. Es posible que a tiempos mayores de exposición puedan originarse pares galvánicos de baja intensidad.

4. En las muestras con recubrimientos Al-PT y Al-11Si-PT la corrosión progresa por los recubrimientos debido al elevado grado de porosidad que presentan, y sólo para los recubrimientos Al-11Si (con mayor grado de porosidad), se origina corrosión galvánica entre el recubrimiento y los sustratos. Cuando ambos recubrimientos se compactan por aplicación de presión en frío, la corrosión se observa en la parte externa del recubrimiento con formación de óxido trihidratado de aluminio bayerita (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).
5. Las muestras con tratamiento superficial láser en atmósferas húmedas muestran pérdidas de masa, mientras que estos materiales sin tratar presentan ganancias. Esto se debe probablemente a que el pH que se alcanza en las muestras tratadas con láser durante el ensayo no es lo suficientemente elevado debido a la baja agresividad del ensayo como para estabilizar los productos de corrosión, tales como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $(\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ en las superficies, lo que daría lugar a ganancias en masa. La composición de los sustratos prácticamente no influye en el comportamiento a la corrosión debido a la baja agresividad del ensayo y todos los materiales con tratamiento superficial láser muestran un comportamiento similar. En el caso del Mg metálico y de la aleación AZ31 los valores de velocidad de corrosión ($-0,4 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) son un orden de magnitud inferior que los valores para estos materiales sin tratamiento ($-1,1 \times 10^{-2}$ a $-1,6 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$). No obstante las aleaciones AZ80 y AZ91D muestran cinéticas de corrosión ($0,3 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) similares a las obtenidas para estas aleaciones sin tratamiento.



4.5. MECANISMOS DE CORROSIÓN

A modo resumen, en las Figuras 154 y 155 se muestra un esquema del mecanismo de corrosión de las aleaciones de Mg con y sin tratamiento superficial.

Mg metálico: muestra corrosión generalizada, la corrosión comienza en los límites de grano y avanza por toda la superficie.

Aleación AZ31: la corrosión comienza alrededor de las partículas intermetálicas Al-Mn y continúa por toda la superficie formándose una capa gruesa de productos de corrosión ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Aleación AZ80: muestra corrosión preferente en los granos de fase α -Mg con menor contenido en Al respecto a los granos del agregado laminar α -Mg+ β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. La corrosión avanza por los granos α -Mg y se detiene al alcanzar la fase β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ que actúa como barrera frente a la corrosión. Además, la disolución del Mg favorece la formación de una capa de productos de corrosión rica en Al que reduce la susceptibilidad al ataque corrosivo.

Aleación AZ91D: la corrosión comienza en el centro de las dendritas α -Mg con menor contenido en Al y en ocasiones alrededor de las partículas intermetálicas Al-Mn. La corrosión avanza y se detiene al alcanzar la red de fase β que actúa como barrera frente a la corrosión. Se produce también una capa de corrosión rica en Al tras la disolución del Mg, pero más fina que la formada en la aleación AZ80 debido al menor contenido en Al en la fase α primaria.

Materiales con recubrimientos Al-PT y Al-11Si-PT: la corrosión comienza en la superficie de los recubrimientos con formación de una capa de corrosión (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Debido a la elevada porosidad que presentan, en especial los recubrimientos Al-11Si-PT, la corrosión progresa a través del recubrimiento hasta alcanzar los sustratos, originando fenómenos de corrosión galvánica con formación de productos de corrosión $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la intercara sustrato/recubrimiento.



Materiales con recubrimientos Al–(PT+PF): la consolidación de estos recubrimientos crea superficies homogéneas y prácticamente libres de porosidad por lo que la corrosión sólo se ha detectado en la superficie de los recubrimientos con formación de β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El medio agresivo no penetra hasta el sustrato después de 28 días de inmersión en la disolución salina.

Materiales con recubrimientos Al–11Si–(PT+PF): la consolidación de estos recubrimientos no llega a eliminar totalmente la porosidad debido a la mayor rigidez de las partículas Al–11Si frente a las de Al. Por lo que la corrosión, que comienza en la superficie, penetra a través del recubrimiento llegando a contactar con los sustratos a tiempos largos de inmersión, generando fenómenos de corrosión galvánica.

Materiales con tratamiento superficial láser: la corrosión se inicia sobre la superficie láser, con formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. No obstante, para largos tiempos de exposición al medio agresivo la capa láser se destruye debido a su bajo espesor (5–10 μm) y la corrosión avanza por los sustratos de Mg. A modo de ejemplo se ha dibujado la aleación AZ31.

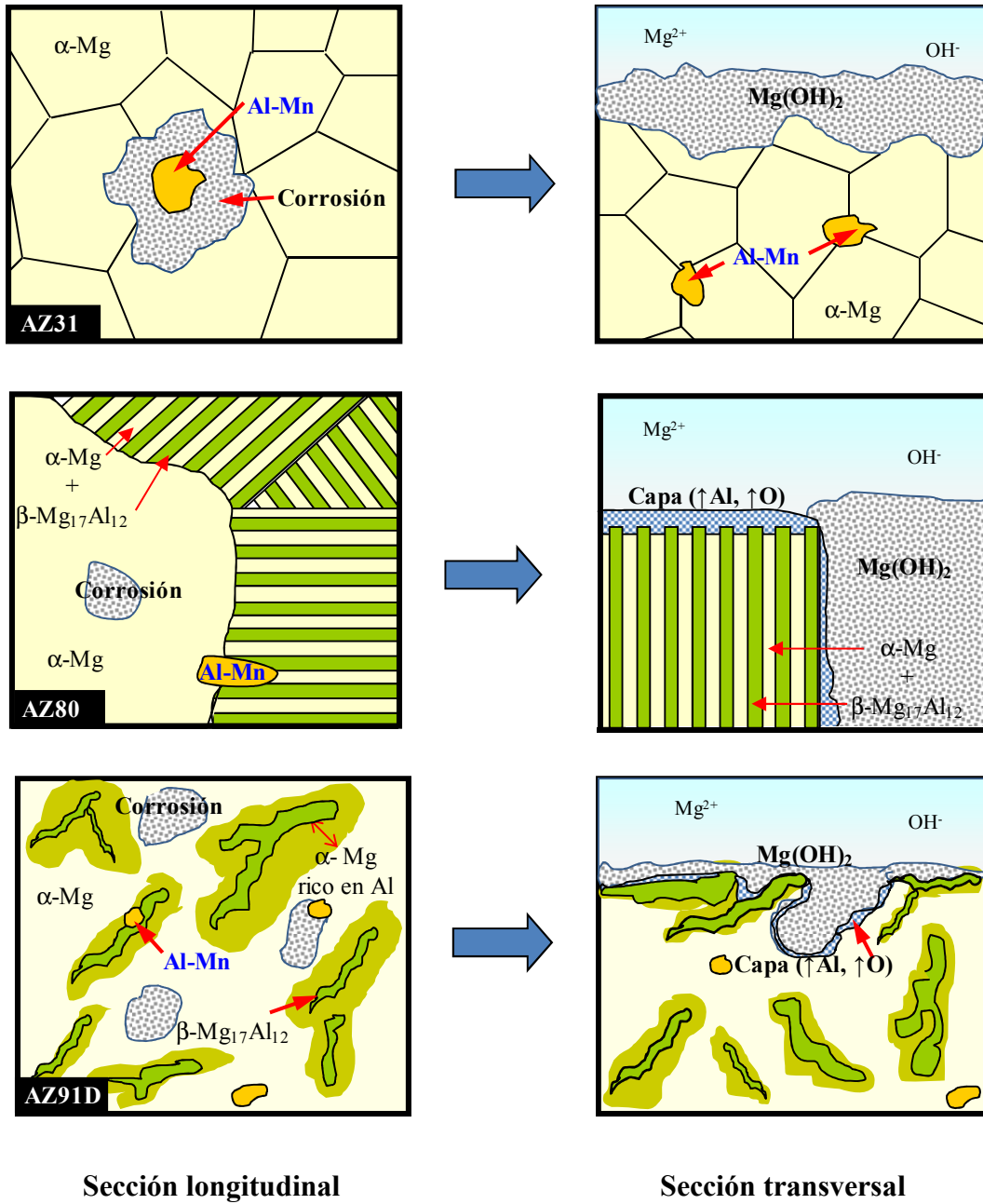


Figura 154. Esquema del mecanismo de corrosión de los materiales sin tratamiento superficial.

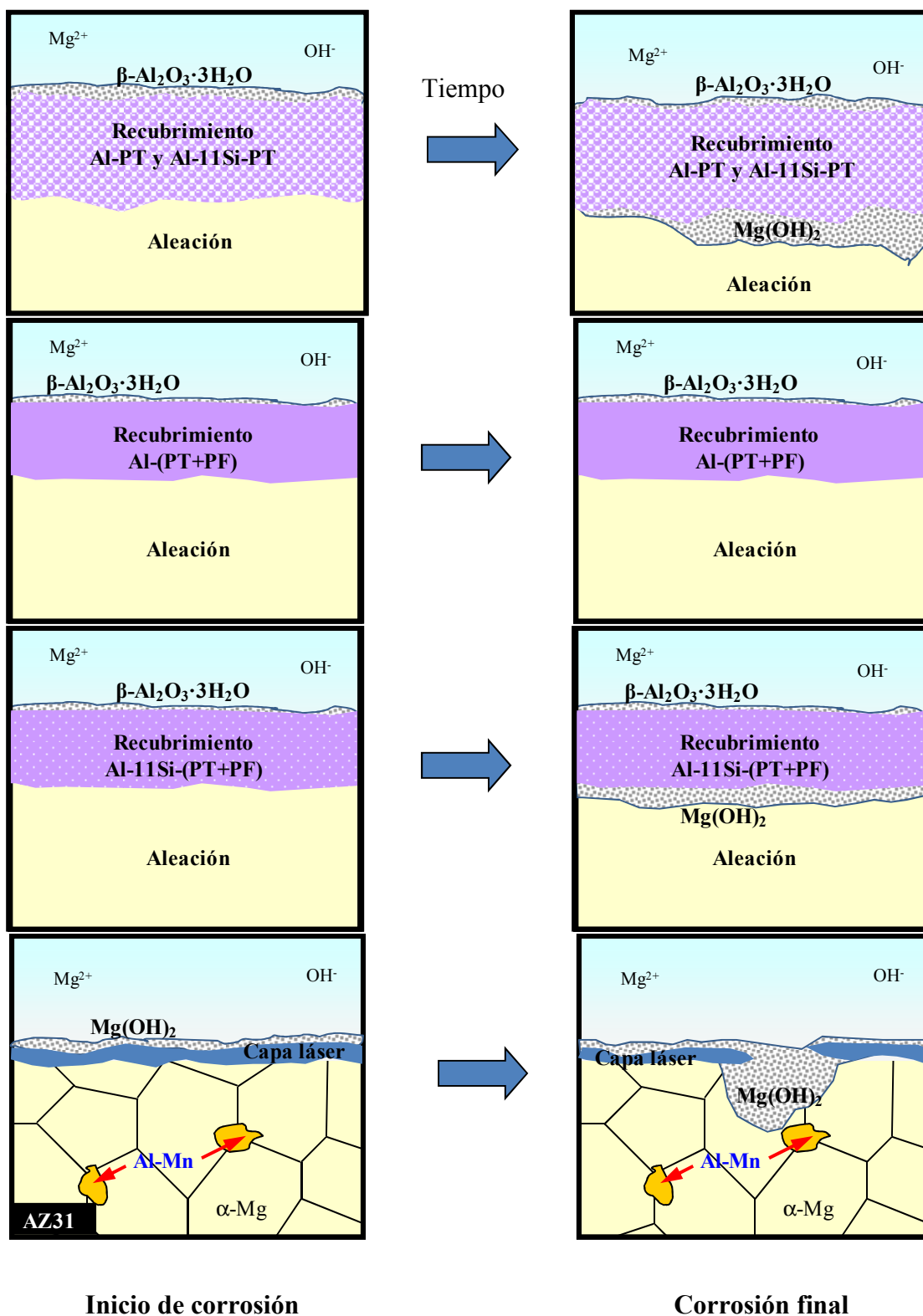


Figura 155. Esquema del mecanismo de corrosión de los materiales con tratamiento superficial.



4.6. EVALUACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS EFECTUADOS

Con el fin de comparar todos los materiales con y sin tratamiento de modificación superficial en los distintos medios de ensayos estudiados (3,5 % NaCl, niebla salina y atmósfera húmeda), se representa en la Figura 156 los datos de variación de masa obtenidos para cada material en cada medio.

Según se observa, las mayores variaciones de masa se producen en los medios clorurados (3,5 % NaCl y niebla salina) frente a la atmósfera húmeda. Se puede establecer el orden de agresividad tal como: medio marino simulado (3,5% NaCl) > niebla salina > atmósfera húmeda.

En medios clorurados, los materiales con recubrimientos Al-(PT+PF) son los que presentan la mayor resistencia a la corrosión (menor variación en masa) seguidos de los materiales con recubrimientos Al-11Si-(PT+PF), Al-PT, Al-11Si-PT que muestran ganancias de masa elevadas con desprendimiento de los recubrimientos a los 2 días de ensayo y finalmente los materiales sin tratar que muestran pérdidas de masa, a excepción de las aleaciones AZ80 y AZ91D en cámara de niebla salina.

A pesar de que en atmósferas salinas se observa menor ganancia de masa para las muestras con tratamiento superficial láser, los datos están tomados a 4 días de ensayo. A partir de ahí el ensayo se detuvo debido al comienzo de degradación de la capa láser.

En cuanto a los ensayos en cámara climática, todos los materiales a excepción de los tratados con láser muestran ganancias de masa, mucho menores que las observadas en medios clorurados. Así por ejemplo, los materiales con recubrimientos Al-(PT+PF) después de 28 días en cámara climática, muestran ganancias de masa 1 orden de magnitud inferior que los mismos materiales en 3,5% NaCl y a su vez 1-2 órdenes de magnitud inferior respecto de los materiales con recubrimiento Al-11Si-PT en el mismo medio de ensayo (cámara climática), debido a la mayor porosidad que presentan estos recubrimientos que retienen los productos de corrosión en su superficie.

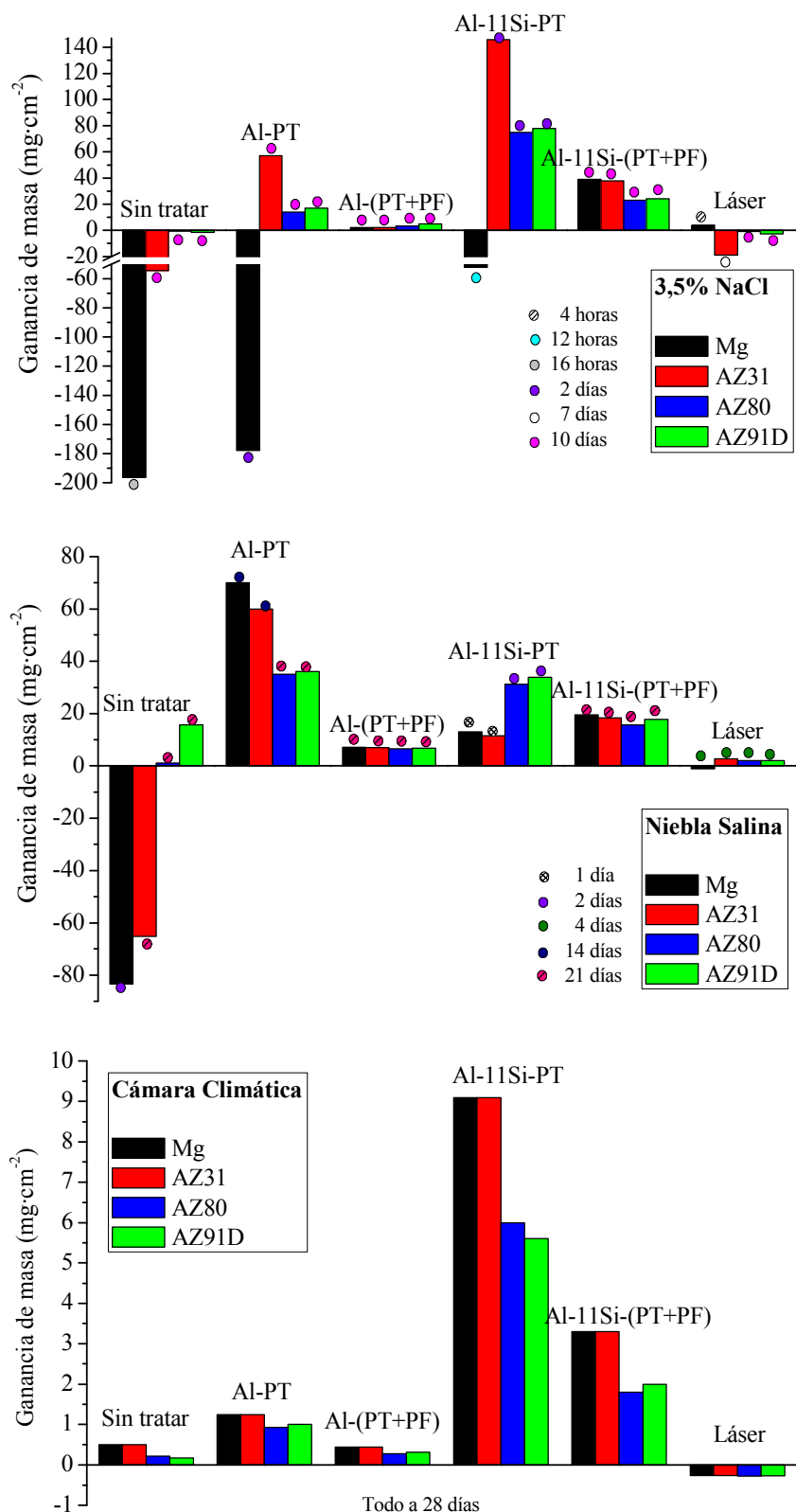


Figura 156. Gráficas de ganancia de masa para todos los materiales en función de los tratamientos de modificación aplicados y del medio de ensayo.



El hecho de que los materiales tratados con láser pierdan masa en cámara climática, se debe a que el proceso de corrosión que se da sobre su superficie es menor que el observado en los materiales sin tratar, por lo que el pH no se eleva lo suficiente como para estabilizar la capa de productos de corrosión.



5. CONCLUSIONES



1. El ataque por corrosión en medios clorurados (3,5% NaCl y niebla salina) de las aleaciones de Mg estudiadas depende tanto del contenido en Al como de la microestructura. En general, la resistencia a la corrosión aumenta con el contenido de Al en la composición de la aleación. Respecto a la microestructura, la aleación AZ31 contiene partículas intermetálicas Al-Mn de naturaleza fuertemente catódica (300 mV) con respecto a la matriz de Mg, por lo que inicialmente la aleación muestra corrosión localizada en las intercaras matriz/Al-Mn y posteriormente el ataque progresa por toda la superficie con formación de una capa gruesa de productos de corrosión de bajo carácter protector. Las aleaciones AZ80 y AZ91D contienen fase β -Mg₁₇Al₁₂ en su microestructura, que a pesar de ser catódica respecto a la matriz de Mg no forman con ella pares galvánicos intensos (10–100 mV de diferencia de potencial entre ambas fases). Esta fase actúa como barrera frente al medio agresivo, dificultando o deteniendo el avance de la corrosión que comienza en el centro de las dendritas α -Mg con menor contenido en Al. Mientras que la presencia de partículas Al-Mn en estas aleaciones no juegan un papel importante en el proceso de corrosión. La mayor resistencia a la corrosión de la aleación AZ80 frente a la aleación AZ91D, con mayor contenido en Al, se debe a un doble mecanismo de protección, por un lado la fina distribución de fase β que actúa como barrera y por otro, el enriquecimiento en Al que se produce en la superficie tras la disolución del sustrato favorece la formación de una capa protectora de óxidos/hidróxidos de Al. Este enriquecimiento ocurre de forma menos significativa en la aleación AZ91D, que debido al bajo contenido en Al en la solución sólida de las dendritas primarias α -Mg se forma una capa delgada de corrosión enriquecida en Al. De este modo, la resistencia a la corrosión del Mg y sus aleaciones sigue el siguiente orden: Mg<AZ31<AZ91D<AZ80.
2. La aplicación de recubrimientos efectuados por PT con polvos tanto de Al como de Al-11Si (con espesores de 500–600 μ m) no aporta suficiente protección en medios clorurados a las aleaciones de magnesio debido a que su elevado grado de porosidad permite la entrada del medio agresivo hacia los sustratos. Con la consolidación de los recubrimientos mediante aplicación de una presión en frío de 32 MPa se generan superficies homogéneas (con espesores aproximados de



400–500 μm) y se reduce el grado de porosidad aumentando la resistencia a la corrosión. En los recubrimientos Al–11Si la mayor rigidez de las partículas Al–11Si en comparación con las de Al da lugar a la existencia de porosidad residual incluso después del tratamiento de consolidación. Esto da lugar a que en condiciones muy agresivas, como en inmersión en 3,5% NaCl, tras varios días de exposición se originen fenómenos de corrosión galvánica entre el recubrimiento y el sustrato. Los valores de dureza obtenidos se encuentran en torno a 45 HV y 125 HV para los recubrimientos Al–(PT+PF) y Al–11Si–(PT+PF) respectivamente.

3. La ventaja principal que caracteriza la tecnología láser es la elevada velocidad de calentamiento y enfriamiento que se produce durante los procesos, lo que provoca la formación de fases fuera del equilibrio, con microestructuras nuevas, alcanzándose unos valores de dureza superficial (100–159 HV) aproximadamente dos veces superiores a los obtenidos para los mismos materiales sin tratar. Las fases catódicas se redisuelven disminuyendo por tanto los fenómenos de corrosión galvánica. No obstante esta técnica solo aporta protección a los sustratos de Mg para bajos tiempos de exposición en medios clorurados debido a que el bajo espesor de la capa láser (5–10 μm) permite su ruptura y por tanto, pone en contacto el electrolito con los sustratos. El crecimiento de capas con mayor espesor suele generar poros y grietas que dificultan la protección de las aleaciones. En todo caso es necesario optimizar este proceso para generar capas homogéneas de mayor espesor.
4. En ambientes húmedos, con capas de electrolitos finas y de baja conductividad, el proceso anódico es menor en comparación con el que tiene lugar en 3,5% NaCl y niebla salina, por lo que se observa un menor grado de corrosión. La corrosión atmosférica de la serie AZ de aleaciones de Mg está enormemente influenciada por la humedad relativa, temperatura, niveles de CO_2 y por la composición y microestructura de las aleaciones. De este modo, el aumento de temperatura y de humedad relativa aumentan el grado de corrosión. Por encima de un 80% de HR y 50 °C se observa efecto de la microestructura de las aleaciones y el mecanismo de corrosión que presentan es similar al observado en



medios clorurados pero de menor intensidad. La modificación superficial de los materiales con recubrimientos Al-PT y Al-11Si-PT no proporciona suficiente protección a los sustratos debido a la porosidad de los recubrimientos, pero en cualquier caso, el grado de protección en este medio es mayor que en medio marino y atmósfera salina. Con la aplicación de recubrimientos Al-(PT+PF) y Al-11Si-(PT+PF) a penas se observan fenómenos de corrosión en sus superficies. En cuanto a los materiales con tratamiento superficial láser, el Mg y la aleación AZ31 mejoran la resistencia a la corrosión tras la aplicación de este tratamiento, pero las aleaciones AZ80 y AZ91D, más resistentes a la corrosión, presentan cinéticas similares a las de las mismas aleaciones sin tratar debido a la baja agresividad del ensayo.

5. La caracterización superficial de los materiales ensayados muestra brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) como principal producto de corrosión en medios marinos (3,5% NaCl) mientras que en atmósferas salinas y húmedas, el CO_2 atmosférico reacciona con los productos de corrosión de magnesio para formar carbonatos de magnesio que proporcionan cierta protección superficial, por lo tanto en estos medios se observa tanto brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) como hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Los recubrimientos de Al y de Al-11Si efectuados por PT y por (PT+PF) presentan sobre sus superficies como producto de corrosión principal la bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Y en la superficie de los materiales con tratamiento láser los productos de corrosión detectados son los mismos que los de los materiales sin tratar.



6. BIBLIOGRAFÍA



1. I. J. Polmear, *Light Alloys, Third Edition*, Arnold, (1995).
2. H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology Metallurgy*, Design Data Applications, Springer, Alemania, 2006.
3. Web de la asociación internacional de magnesio, www.intlmag.org/index.cfm.
4. E. Robert Brown, *Advanced Materials & Processes* (2009).
5. T. Stundza, *Purchasing*, China (2008).
6. H. Friedrich, S. Schumann, *Journal of materials processing technology*, 117 (2001) 276–281.
7. S. Schumann, H. Friedrich, *Conference Paper on Mg Alloys and their Applications*, Wolfsburg, Alemania, (1998).
8. H. Friedrich, S. Schumann, *Conference Paper at Second Israeli International Conference on Mg Science and Technology*, Sdom, Israel, (2000).
9. Y. Ma, X. Nie, D.O. Northwood and H. Hu, *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 472–477.
10. J.E. Gray, B.D. Eliezer, E. Aghion, F.H. Froes, *Advanced Performance Materials*, 5 (1998) 201–212.
11. D.M. Behrens, DNPM/BA (2007).
12. MAG TECH 1: Magnesium alloys and processing technologies for lightweight transport applications – a mission to Europe, *Report of a DTI Global Watch Mission* (2004).
13. Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer, J. Robson, *Acta Metalurgica Sinica, (Engl. Lett.)*, 21 (2008) 313–328.
14. A.A. Luo, *Magnesium Technology 2004* (TMS, Warrendale, PA, 2004) p.329.
15. J.M. Manero, D. Rodríguez, F.J. Gil, *Aleaciones Ligeras*, Primera Edición, *Ediciones UPC*, (2001).
16. R.L. Edgar, *Magnesium Alloys and their Application* (K.U. Kainer Pub., Francia, 2000) p.3.
17. L.W.F. Mackzie, F.J. Humphrey, G.W. Lorimer, *Proceedings 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications* (K.U. Kainer Pub., Florida, 2003) 158.



18. P. Bakke, K. Pettersen, H. Westengen, *Magnesium, Proceedings 6th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications* (K.U. Kainer Pub., Stuttgart (Alemania), 2003) 140.
19. <http://www.magnesium-elektron.com>
20. J.B. Clark, L. Zabdyr, Z. Moser, in: A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark, *ASM International*, Metals Park, (1988) p. 353.
21. Y. Dong-song, Z. Er-lin, Z. Song-yan, *Metals Society of China*, 18 (2008) 763–768.
22. C.J. Boehlert, K. Knittel, K. Venkatesan, *Materials Science and Engineering*, 417 (2006) 315–321.
23. Z. Zhong-lin, L. Zhao-jing, L. Feng-zhen, *Light Alloy Fabrication*, 31 (2003) 31–33.
24. W. Yi-zhi, *Foundry*, 2 (2001) 61–65.
25. E.F. Emley, *Principle of Magnesium Technology*, Pergammon Press, (1966) 92–167.
26. H. Baker, Ed., “*Alloy Phase Diagrams*”, ASM Handbook, Vol. 3 (1992).
27. G.E. Totten, L. Xie, K. Funatani, *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Marcel Dekker Inc., New York, (2004) 487–538.
28. C. Zhen-hua., *Chemical Industry Press*, (2004) 312–313.
29. D.Y. Maeng, T.S. Kim, J.H. Lee, S.J. Hong, S.K. Seo, B.S. Chun, *Scripta Materialia*, 43(5) (2000) 385–389.
30. A. Dsa, G. Liu, Z. Fan, *Materials Science and Engineering A*, 419 (1) (2006) 349–356.
31. X. Gao, J.F. Nie, *Scripta Materialia*, 57 (2007) 655–658.
32. J.W. Chang, P.H. Fu, X.W. Guo, L.M. Peng, W.J. Ding, *Corrosion Science*, 49(6) (2007) 2612–2627.
33. W.E. Mercer, (1990) *Magnesium Die cast Alloys for Elevated Temperature Applications*, SAE 900788.
34. J.S. Waltrip, *World Magnesium Conference*, IMA, Cannes, (Francia) (1990) 124–129.
35. M. Yamasaki, N. Hayashi, S. Izumi, Y. Kawamura, *Corrosion Science*, 49(1) (2007) 255–262.
36. M.O. Pekguleryuz, A. Luo, P. Vermette, M.M. Avedesian, *World Magnesium Conference.*, IMA, Washington, (1993) 20–27.
37. A. Luo, M.O. Pekguleryuz, *Journal Materials Science*, 29 (1994) 313–319.



38. M.O. Pekguleryuz, *Conference Magnesium Technology*, Aalen, Alemania, (1999).
39. M.O. Pekguleryuz, Y. Kojima, T. Aizawa, S. Kamado, *Materials Science Forum*, Suiza, (2000) 131–130.
40. P. Labelle, M. Pekguleryuz, D. Argo, M. Dierks, T. Sparks, T. Waltematte, *Society of Automotive Engineers SAE Paper* 2001–01–0424 (2001).
41. G. Ben–hamu, D. Eliezer, K.S. Shin, S. Cohen, *Journal of Alloys and Compounds*, 431(1) (2007) 269–276.
42. R. Zeng, J. Zhang, W. Huang, W. Dietzel, K. U. Kainer, C. Blawert, W. Ke, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16 (2006) 763–771.
43. Proceedings of the International Magnesium Conference, (1998).
44. G.S. Cole, A.M. Sherman, *Ford Motor Company*, Dearborn, MI 48121–2053.
45. Kiyoshi Funatani, *Surface and Coatings Technology*, 133–134 (2000) 264–272.
46. B.L. Mordike, T. Ebert, *Materials Science and Engineering A* 302 (2001) 37–45.
47. G. Song, A. Atrens, *Advance Engineering Materials*, 1 (1999) 11–33.
48. G. Song, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, 5 (2003) 837–858.
49. G. Song, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, 9 (2007) 177–183.
50. G.L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, 38 (1993) 138.
51. O. Lunder, J.E. Lein, S.M. Hesjevik, T. Kr. Aune y K. Nisancioglu, *Werkstoffe und Korrosion*, 45 (1994) 331–340.
52. S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2737–2756.
53. A. Froats, T. K. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, J. Hillis, in *Metals Handbook*, 9th ed., ASM Int., Materials Park, 13 (1987) 740–754.
54. K. Huber, *Journal of Electrochemical Society*, 100 (1953) 376.
55. O. Fröhwrth, G. W. Herzog, I. Hollerer, A. Rachetti, *Surface Technology*, 24 (1985) 301.
56. M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, *Corrosion Science*, 51 (2009) 602–619.
57. G.L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, 38(3) (1993) 138.



58. G.L. Makar, K. Kruger, *Journal of Electrochemical Society*, 137(2) (1990) 414.
59. Y. Mikhailovskii, A. Skurikhin, M. Czerny, R. Wellesz, M. Zaydel, *Protection of Metals* 15 (1979) 419–426.
60. I.L. Rozenfeld, *NACE*, Huston, 1972.
61. Corrosion and Protection of Magnesium, Part II, Fundamentals of Corrosion Behavior of Magnesium, 3–5; Part III, Fundamentals of Corrosion Behavior of Magnesium, 6–10.
62. N. Le Bozec, M. Jönsson, D. Thierry, *Corrosion*, 60 (2004) 356–361.
63. A. Atrens, R. Coade, J. Allison, H. Kohl, G. Hochoertler, G. Krist, *Materials Forum*, 17 (1997) 263.
64. J. Chen, J. Wang, E. Han, W. Ke, *Corrosion Science*, 51 (2009) 477–484.
65. Z. Szklarska-Smialowska, *Chemistry and Electrochemistry of Stress Corrosion Cracking: A symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle*, TMS, 2001.
66. A.M. Lafront, W. Zhang, S. Jin, R. Tremblay, D. Dubé, E. Ghali, *Electrochemical Acta*, 51 (3) (2005) 489–501.
67. Z. Szklarska-Smialowska, *NACE*, 1986.
68. Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1143–1149.
69. Z. Rong-chang, Z. Jin, *Non ferrous Metal Society of China* 16 (2006) 763–771.
70. G.L. Maker, J. Kruger, *International Material Review*, 38 (1993) 138–153.
71. E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Journal of Materials Engineering and Performance* (JMEPEG), 13(1) (2004) 7–23.
72. H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, Wiley, New York 1985.
73. G.M. Hoch, International Corrosion Conference Vol. 3, *National Association of Corrosion Engineers*, Houston, TX (1974) 134.
74. G. Song, C. Blawert, W. Dietzel, A. Atrens, *Materials Science and Engineering A*, 399 (2005) 308–317.
75. N. Wmzer, A. Atrens, G. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, N. Hort, C. Blawert, *Advanced Engineering Materials*, 7(8) (2005) 659–693.
76. K.U. Kainer, P. Bala Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, *Shreir's Corrosion*, 3.09 (2010) 2011–2041.
77. N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song, K.U. Kainer, *Materials Science and Engineering A* 472 (2008) 97–106.



78. M. Bobby Kannan, W. Dietzel, C. Blawert, A. Atrens, P. Lyon, *Materials Science and Engineering A*, 480 (2008) 529–539.
79. N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song, K.U. Kainer, *Materials Science and Engineering A*, 488 (2008) 339–351.
80. C. Potzies, U.K. Kalner, *Advanced Engineering Materials*, 6(5) (2004) 281–289.
81. M.O. Speidel, M.J. Blackburn, T.R. Beck, J.A. Feeney, *NACE*, Houston, TX (1986) 331.
82. G. Song, A. Atrens, *Advance Engineering Materials*, 5(12) (2003) 837–858.
83. Y. Chino, T. Hoshika, M. Mabuchi, *Materials Science and Engineering A*, 435–436 (2006) 275–281.
84. Y. Chino, T. Hoshika, J.S. Lee, M. Mabuchi, *Journal Materials Research*, 21 (2006) 754–760.
85. A.L. Olsen, *Corrosion Characteristics of New Magnesium Alloys*, (1991) 1–21.
86. J.E. Hillis, R.W. Murray, *SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition*, Toronto (Canadá) 1987, Paper No. G–T87–003.
87. O. Lunder, J.E. Lein, T.K. Aune, K. Nisancioglu, *Corrosion*, 45(9) (1989) 741.
88. D.S. Tawil, Proc. Conf. Magnesium Technol., *Institute of Metals*, London (1997) 66–74.
89. D. Hawke, SYCE 8th *International Die Casting Exposition and Congress*, Detroit 1975, Paper No. G–T75–114.
90. J.I. Skar, *Materials and Corrosion*, 50 (1999) 2–6.
91. D. Eliezer, P. Uzan, E. Aghion, *Material Science Forum*, (2003) 857–866.
92. K. Nisancioglu, O. Lunder, T.K. Aune, *Proc. of 47th World Magnesium Association*, Mcleen, Virginia (1990) 43–50.
93. C.B. Baliga, P. Tsakiroopoulos, *Materials Science Technology*, 9 (1993) 513.
94. G.V. Raynor, *The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys*, Pergamon Press, New York, (1959) 332–363.
95. G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2173–2184.



96. O. Lunder, J.E. Lein, T.Kr. Aune, K. Nisancioglu, *Corrosion*, 45 (1989) 741.
97. S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, P. Steinmetz, *Corrosion Science*, 45 (2003) 2741–2755.
98. G. Song, A. Bowles, D. Stjohn, *Materials Science and Engineering*, 336(1) (2004) 74–86.
99. G. Song, A. Atrens, D. StJohn, Li Zheng, *Wiley–VCH Encyclopedia of Computer Science and Engineering*, (2000) 426–431.
100. G. Song, D.H. St John, *Journal of Light Metals*, 2 (2002) 1.
101. R.K.S. Raman, *Metalurgical and Materials Transactions A* 35 (2004) 2525.
102. G. Ben–Hamu, A. Eliezer, E.M. Gutman, *Electrochemical Acta*, 52 (2006) 304.
103. N.N. Aung, W. Zhou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 1397.
104. G. Song, *Materials Science Forum*, 488–489 (2005) 649–652.
105. J.M. Kim, B.K. Park, K. Shin, J.H. Jun, K.T. Kim, W.J Jung, *Materials Science Forum*, 475–479 (2005) 525.
106. Z. Zhang, A. Couture, A. Luo, *Scripta Materialia*, 39 (1998) 45.
107. Y. Wang, Q. Wang, G. Wu, Y. Zhu, W. Ding, *Materials Letters*, 57 (2002) 929.
108. J–M. Kim, Bong–Koo Park, Joong–Hwan Jun, *Materials Science Forum*, 510–511 (2006) 374–377.
109. Z. Xu–hua, N. Jie–xin, W. Zhong–lin, C. Qiu–rong, *Light Alloy Fabrication*, 34 (10) (2006) 49–51.
110. K.U. Kainer, *Magnesium–Alloys and Technologies*, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co, Alemania, (2003)1–22.
111. P. Cao, D.H. St John, M. Qian, *Materials Science Forum*, 488–489 (2005) 139–142.
112. F. Zarandia, G. Sealea, R. Vermab, E. Essadiqic, S. Yuea, *Materials Science and Engineering A*, 496 (2008) 159–168.
113. M.M. Avedesian, H. Baker, *Magnesium and Magnesium Alloys. ASM Specialty Handbook*, ASM, Materials Park, OH, (1999) 12–25.



114. T. Murai, H. Oguri, S. Matsuoka, *Materials Science Forum*, 488–489 (2005) 515–518.
115. G. Song, *Advance Engineering Materials*, 7(7) (2005) 563–586.
116. G. Song, D. Stjohn, *Journal of the Light Metals*, 2 (2000) 1–16.
117. T.L. Chia, M.A. Easton, S.M. Zhu, M.A. Gibson, N. Birbilis, J.F. Nie, *Intermetallics*, 17 (2009) 481–490.
118. G. Wu, Y. Fan, H. Gao, C. Zhai, Y.P. Zhu, *Materials Science and Engineering A*, 408 (2005) 255–263.
119. F. Yu, W. Guohua, G. Hongtao, L. Guanqun, Z. Chunquan, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 5409–5416.
120. X. Zhou, Y. Huang, Z. Wei, Q. Chen, F. Gan, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4223–4233.
121. F. Yu, W. Guohua, Z. Chunquan, *Materials Science and Engineering A*, 433 (2006) 208–215.
122. Y.L. Song, Y.H. Liu, S.H. Wang, S.R. Yu, X.Y. Zhu, *Materials Corrosion*, 58 (2007) 189–192.
123. A. Srinivasan, S. Ningshen, U. Kamachi, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, *Intermetallics*, 15 (2007) 1511–1517.
124. S. Candan, M. Unal, M. Turkmen, E. Koc, Y. Turen, E. Candan, *Materials Science and Engineering A*, 501 (2009) 115–118.
125. G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, *Corrosion Science*, 41 (1999) 249–273.
126. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7890–7902.
127. M.C. Zhao, P. Schmutz, S. Brunner, M. Liu, G. Song, A. Atrens, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1277–1292.
128. M.C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1939.
129. M.C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens, *Corrosion Science*, 50 (2008) 3168.
130. M.C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, 10 (2008) 93–103.



131. M.C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, 10 (2008) 104.
132. R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1433–1455.
133. Y.J. Ko, C.D. Yim, D. Lim, K.S. Shin, *Mater Science Forum*, 419–422 (2003) 851–856.
134. S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, P. Steinmetz, *Corrosion Science*, 45 (2003) 2741.
135. M. Jönsson, D. Thierry, N. LeBozec, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1193.
136. F. Andreatta, I. Apachitei, A.A. Kodentsov, J. Dzwonczyk, J. Duszczyk, *Electrochemical Acta*, 51 (2006) 3551.
137. H.Z. Ye, X.Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 419 (2006) 54–60.
138. M.M. Avedesia, H. Baker (Eds.), *ASM Specialty Handbook, Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, (1999) p. 37.
139. N. Hort, Y. Huang, K.U. Kainer, *Advanced Engineering Materials* (2006) 8, No. 4.
140. W.S. Loose, (Eds: L. M. Pidgeon, J. C. Mathes, N. E. Woldmen), ASM International, Materials Park, OH (1946) 173–260.
141. A. Froats, T.K. Aune, W. Unsworth, J. Hillis. *Metals Handbook* 13th ed. MI. Ohio: ASM, (1987) 740.
142. R. Lindström, L.G. Johansson, G.E. Thompson, P. Skeldon, J.E. Svensson, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1141–1158.
143. R. Lindström, J.E. Svensson, L.G. Johansson, *Journal of Electrochemical Society*, 149 (2002) B103.
144. R. Lindström, L.G. Johansson, J.–E. Svensson, *Mater. Corrosion.*, 54 (2003) 587.
145. J.H.D. Hui, Y.N. Mikhailovskii, P.V. Strekalov, D.T. Bin, A.A. Mikhailov, *Protection of Metals*, 30 (1994) 506.
146. H.P. Godard, W.B. Jepson, M.R. Bothwell, R.L. Kane (Eds.), *The Corrosion of Light Metals*, John Wiley and Sons, New York, 1967.
147. M. Jönsson, D. Persson, C. Leygraf, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1406–1413.
148. K.N. Reichek, K.L. Clark, J.E. Hillis, *SAE Technical Paper 850417* (1985).



149. W.E. Mercer, J.E. Hillis, *SAE Technical Paper 920073* (1992).
150. A. Atrens, W. Dietzel, *Advanced Engineering Materials*, 9 (2007) 292–297.
151. G. Song, A. Atrens, D.H. StJohn, in: J. Hryn (Ed.), *Magnesium Technology*, TMS, New Orleans, (2001) 255.
152. M.B. Haroush, C.B. Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1766.
153. S. Bender, J. Goellner, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, 10 (2008) 583.
154. W.C. Neil, M. Forsyth, P.C. Howlett, C.R. Hutchinson, B.R.W. Hinton, *Corrosion Science*, 51 (2008) 387.
155. H. Meifeng, L. Lei, W. Yating, T. Zhixin, H. Wenbin, *Corrosion Science*, 50 (2008) 3267–3273.
156. N.D. Tomashov, *Theory and Protection of Metals: The Science of Corrosion*, The Macmillan Company, New York, 1966.
157. R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, *Materials and Corrosion*. DOI.10.1002/maco.200905538.
158. S.J. Splinter, N.S. McIntyre, W.N. Lennard, K. Griffiths, G. Palumbo, *Surface Science*, 292 (1993) 130.
159. R. Lindström, *Tesis Doctoral*, Göteborg University, Suecia, (2003).
160. N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, 12 (1948) 163.
161. J.E. Gray, B. Luan, L. Huntington, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2871–2877.
162. Liu–Ho Chiu, Chun–Chin Chen, Chih–Fu Yang, *Surface & Coatings Technology*, 191(2005) 181–187.
163. J.E. Gray, B. Luan, *Journal of Alloys and Compounds*, 336(2002) 88–113.
164. W. P Innes. “*Electroplating and electroless plating on magnesium and magnesium alloys*”. Modern, Wiley Interscience, New York, 25 (1974) 601.
165. A.K. Sharma, H. Narayanamurthy, H. bhojarej y J.Md. Mohideem, *Metal Finishing* 91 (1993) 34.



166. P.L. Hagans, C.M. Haas. Chromate conversion coatings. *ASTM Handbook, Surface Engineering*, 5 (1994) 405.
167. M.A. Gonzalez–Nunez, C.A. Nunez–Lopez, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Karimzadeh, P. Lyon, T.E. Wilks, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1763–1772.
168. K. Zong Chong y T. Shih Shih, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 191–200.
169. H. Umehara, M. Takaya, S. Terauchi, *Surface Coatings Technology*, 169–170 (2003) 666–669.
170. L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalrd y S. Maximovitch. *Surface Coatings Technology*, 185 (2004) 58–67.
171. L.Y. Niu, Z.H. Jiang, G.Y. Li, C.D. Gu, J.S. Lian, *Surface Coatings Technology*, 200 (2006) 3021–3026.
172. Y. Ma, X. Nie, D.O. Northwood, H. Hu, *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 472–477.
173. A. Mortensen, A. Needleman, S. Suresh, Butterworth–Heinemann, Boston (EEUU), (1993).
174. C. Arroyave, *Revista Metalurgia*, 30 (1994) 365.
175. R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Magnesium alloys: future technologies, applications and opportunities*, (2008).
176. R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldona, G.E. Thompson, M.C. Merino, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 6937–6942.
177. P.P. Trzaskoma, *Corrosion*, 46 (1990) 402.
178. R.C. Paciej, V.S. Agarwala, *Corrosion Science*, 32 (1988) 680.
179. C. Monticelli, F. Zucchi, F. Bonollo, G. Brunoro, A. Frignani, G. Trabanelli, *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995) 405.
180. A.H. Wang y T.M. Yue. *Journal of Computer Science and Technology*, 61 (2001) 1549–1554.
181. J. Lucas, F. Smektala, J.L. Adam, *Journal of Fluorine Chemistry*, 114 (2002) 113–118.



182. S. Ignat, P. Sallamand, D. Grevey, M. Lambertin. *Applied Surface Science*, 233 (2004) 382–391.
183. S. Ignat, P. Sallamand, D. Grevey, M. Lambertin, *Applied Surface Science*, 225 (2004) 124–134.
184. Z. Mei, L.F. Guo, T.M. Yue. *J. Mater. Process. Tech.*, 161 (2005) 462–466.
185. S. Ignat, P. Sallamand, D. Grevey, *24th International Congress on Applications of Lasers and Electro–Optics, ICALEO 2005 – Congress Proceedings*, 781–786.
186. R.H. Unger, *Thermal spray coating*, ASM Handbook. Corrosion, 13 (1987) 459.
187. T. Yoshinori, *Method for plating magnesium alloy*, JP60024383 (1985).
188. A.J. Trowsdale, B. Noble, S.J. Harris, I.S.R. Gibbins, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Corrosion Science*, 38 (1996) 177.
189. R. Feure, Bui–Nam, R. Morancho, M. Larharfi, R. Calsou. *Br. Corrosion Journal*, (1989) 126.
190. S.J. Hynek, W.D. Guller. *Stationary hydrogen storage using a phase change material. Hydrogen Energy Progress: World Conference* (1996) 1197.
191. K.T. Rie, J. Whole, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 226.
192. C. Sella, J. Lecoœur, Y. Sampeur, P. Catania, *Surface and Coatings Technology*, 60 (1993) 577–583.
193. A. Yamamoto, A. Watanabe, K. Sugahara, H. Tsubakino, S. Fukumoto, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1039–1042.
194. E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, F. Fracassi, R. d’Agostino. *Pro. Org. Coat.*, 46 (2003) 107–111.
195. Ch. Christoglou, N. Voudouris, G.N. Angelopoulos, M. Pant, W. Dahl, *Surface and Coatings Technology*, 184 (2004) 149–155.
196. G. Reiners, M. Griepentrog, *Surface and Coatings Technology*, 76–77 (1995) 809.
197. J. Senf, E. Broszeit, *Advanced Enineering Materials*, (1999) 133.
198. A. Yamamoto, A. Watanabe, H. Tsubakino, S. Fukumoto, *Materials Science Forum*, 350–351 (2000) 241.



199. G. Garcés, M.C. Cristina, M. Torralva, P. Adeva, *Journal of Alloys Compounds*, 309 (2000) 229.
200. F. Hollstein, R. Wiedemann, J. Scholz, *Surface and Coatings Technology*, 162 (2003) 261–268.
201. H. Hoche, C. Blawert, E. Broszeit, C. Berger, *Surface and Coatings Technology*, 193 (2005) 223–229.
202. H. Hoche, C. Rosenkranz, A. Delp, M.M. Lohrengel, E. Broszeit, C. Berger, *Surface and Coatings Technology*, 193 (2005) 178–184.
203. H. Altun, S. Sen, *Materials Characterization*, 58 (2007) 917–921.
204. D.M. Aylor, R. Kain, *Special Technical Publications 864*, ASTM, Filadelfia (EEUU), (1985) 632.
205. A.R. Castle, D.R. Gabe, *International Materials Reviews*, 44 (1999) 37.
206. I. Shigematsu, M. Nakamura, N. Siatou, K. Shimojima, *Journals of Materials Science Letters*, 19 (2000) 473.
207. E. Akiyama, H. Yoshioka, J.H. Kim, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corrosion Science*, 34 (1993) 27–40.
208. B. Enders, S. Krauss, G.K. Wolf, K. Baba, *Surface and Coatings Technology*, 74–75 (1995) 959–965.
209. G. Reinert, M. Griepentrog, *Surface and Coatings Technology*, 76–77 (1995) 809–814.
210. J. Brückner, R. Günzel, E. Richter, W. Möller, *Surface and Coatings Technology*, 103–104 (1998) 227–230.
211. B.A. Shedden, I.V. Katardjiev, S. Berg, M. Samandi, B. Window, *Surface and Coatings Technology*, 116–119 (1999) 751–754.
212. M. Vilarigues, L.C. Alves, I.D. Nogueira, N. Franco, A.D. Sequeira, R.C. da Silva, *Surface and Coatings Technology*, 158–159 (2002) 328–333.
213. V. Uksien, K. Leinartas, R. Juskenas, A. Sudavicius, E. Juzeilinas, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 747–752.



- 214. T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, *Materials Science*, 41 (2005) 805–823.
- 215. B. Pingaron, Vázquez A. J. y col. *II Simposio La Investigación y Desarrollo en la Facultad de Ingeniería* 2005.
- 216. N. Quaranta, M. Caligaris, G. Mansilla y F. Palmieri, *Congreso CONAMET/SAM* 2004.
- 217. N.E. Quaranta, V. Amigo, G.A. Mansilla, *Congreso CONAMET/SAM* 2004.
- 218. R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d'Oliveira, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 3049–3055.
- 219. M. Parco, L. Zhao, J. Zwick, K. Bobzin, E. Lugscheider, *Surface & Coatings Technology*, 201(2007) 6290–6296.
- 220. F. E. García Costales, J. M. Cuetos Mejido, *Encuentro de tribología* (20,21 Septiembre 2001).
- 221. Linspray, *Proyección Térmica de superficies*, Abello Linde, S.A.
- 222. M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *International Thermal Spraying Conference*, Montreal, Canadá. (1986) 8–12.
- 223. J.A. Picas, A. Forn, S. Menargues, G. Matthäus. *Recubrimientos multicapa obtenidos por proyección térmica HVOF*. A: Anales de Mecánica de la Fractura. Secretaría del Grupo Español de Fractura, (2004) 492–497.
- 224. I. Fagoaga, J.L. Viviente, P. Gavin, J.M. Bronte, B. Garcia, J.A. Tagle, *Thin Solid Films*, 1–2 (1998) 259–265.
- 225. K. Laul, M. Dorfamn, *Proceedings of First International Thermal Spray Conference*, ASM International, Materials Park, Ohio, (EEUU), (2000) 561–566.
- 226. M.P.W. Vreijling, E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, P. Svaldi, F.P.E. Westendorp, E.Bullock, J.H.W. de Wit, www.corrosionsource.com/whatis.htm.
- 227. M.G. Latorre, *Tesis Doctoral*, Universitat de Barcelona, Barcelona (España), (2007).
- 228. J. Gang, J-P Morniroli, T. Grosdidier, *Scripta Materialia*, 48 (2003) 1599–1604.
- 229. L. Pawlowski, *The Science and engineering of thermal spray coatings*, Wiley, Inglaterra (1995).



230. M. Ducos, V. Reitz, *International Thermal Spraying Conference*, Montreal, Canadá. (1986) 8–12.
231. A. R. Nicoll, *Protective coatings and their processing thermal spray*. Del curso: High Temperature Materials and Coatings. Finlandia, (1984) 24–29.
232. S. Echeverri, J. Bedoya, F. Vargas, *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, (2007).
233. J.M. Guilemany, J.M. Miguel, S. Vizcaíno, *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Gandía, España (2002).
234. J.M. Guilemany, J.M. Miguel, S. Vizcaino, F. Climent, *Surface Coatings and Technology*, 140 (2001) 141–146.
235. J.M. Guilemany, S. Armada, J.M. Miguel, *Revista de Metalurgia*, Madrid, España 37 (2001) 161–165.
236. J.M. Guilemany, S. Armada, J.M. Miguel, *Journal of Thermal Spray Technology*, 10 (1) (2001) 142–146.
237. G. Barbezat, *Surface & coatings technology*, 201 (2006) 2028–2031.
238. G. Barbezat, *Surface & coatings technology*, 200 (2005) 1990–1993.
239. S.L. Ajit Prasad, M.M. Mayuram, R. Krishnamurthy, *Materials Letters*, 41 (1999) 234–240.
240. Y. Zhang, J. Chen, W. Lei, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 3175–3179.
241. S. Ignata, P. Sallamand, D. Grevey, M. Lambertin, *Applied Surface Science*, 233 (2004) 382–391.
242. J. Damborenea (2001). Capítulo 13 del libro *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, 2ª Edición. Textos Universitarios. No 31. p. 191–201. Consejo Superior de la Investigación Científica–CENIM. Madrid, España.
243. H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Lampke, T. Grund, M. Student, N. Chervinska, *Surface & coatings technology*, 202 (2008) 4515–4524.
244. F. W. Bach, K. Möhwald, L. Engl, B. Labod, E. Lugscheider, M. Parco, *Schriftenreihe Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen*, 18 (2004) 17.
245. T. Grund, B. Wielage, H. Pokhmurska, C. Rupprecht, S. Ahrens, *Proceedings of the 7th Woerlitzer Workshop on Functional Coatings*, Woerlitz, Alemania (2006) 7.



246. I. Shigematsu, M. Nakamura, N. Saitou, K. Shimojima, *Journal of materials science letters*, 19 (2000) 473–475.
247. L. Chiu, H. Lin, C. Chen y col., *Materials Science Forum*, 419–422 (2003) 909–914.
248. J. Zhang, Y. Wang, *Key Engineering Materials*, 373–374 (2008) 55–58.
249. J. Zhang, Y. Wang, R. Zeng, W. Huang, *Materials Science Forum*, 546–549 (2007) 529–532.
250. Z. Wei, L. Liu, W. Ding, *Materials Science Forum*, 488–489 (2005) 685–688.
251. M. Tsujikawa, S. Adachi, Y. Abe, S. Oki, K. Nakata, M. Kamita, *Polym.*, 4 (2007) 593–596.
252. R. Streiff, M. Pons, P. Mazars, *Surface Coatings and Technology*, 32 (1987) 85.
253. R. Sivakumar, B.L. Mordike, *Journal of Surface Engineering*, 7 (1988) 127.
254. T. M. Yue, C. P. Chan, L. J. Yan, H. C. Man, *J. Laser Appl.*, 16(1) (2004) 31.
255. P.A. Molian, in: T.S. Sudarshan, *An Engineer's Guide*, Marcel Dekker, New York (EEUU) (1989) 1.
256. B.L. Mordike, in: R.W. Cahn, P. Haasan, E.J. Kramer, *Materials science and Technology*, 15 (1993) 111.
257. C. Juárez, A. Barba, *Simposio la investigación en la Facultad de Ingeniería* (España) (2004).
258. K. Farooq, A. Kar, *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 6415.
259. P. Schvan, R. E. Thomas, *Journal of Applied Physics*, 70 (1997) 264.
260. A. Schüssler, P. H. Steen, P. Ehrard, *Journal of Applied Physics*, 71 (1992).
261. T. Fuhrich, P. Berger, H. Hugel, Marangoni, *Journal of Laser Applications*, 13 (2001) 178.
262. C. L. Chan, J. Mazumder, M. M. Chen, *Journal of Applied Physics*, 64 (1988) 6166.
263. V. Babu, S. A. Korpela, N. Ramanan, *Journal of Applied Physics*, 67 (1990) 3990.
264. J. F. Ready, D. F. Farson, *LIA Handbook of Laser Materials Processing*, Laser Institute of America, Orlando, (EEUU) (2001).



265. O. Bostanjoglo, T. Nink, *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 8725.
266. Ch. A. Brau, *Excimer Lasers*, Ed. Ch. K. Rodes Springer-Verlag (1984) 87–137.
267. A.L. Thomann, A. Basillais, M. Wegscheider y col., *Applied Surface Science*, 230 (2004) 250–363.
268. R. J. Lanzafame, R. Hinshaw, Ishiyaku Euro America, Inc. Publishers. St. Louis, Missouri (1988) 3–31.
269. Y. Yang, H. Wu, *Materials Letters*, 63 (2009) 19–21.
270. J. Dutta, R. Galun, B.L. Mordike, I. Manna, *Materials Science and Engineering A* 361 (2003) 119–129.
271. M. Dhahri, J.E. Masse, J.F. Mathieu, G. Barreau, M. Autric. *Advanced Engineering Materials*, 7 (2001) 3.
272. Z. Liu., P.H Chong, A.N. Butt, P. Skeldon, G.E Thompson, *Applied Surface Science*, 247 (2005) 294–299.
273. P.H. Chong, Z. Liu., P. Skeldon, G.E Thompson, *Applied Surface Science*, 208–209 (2003) 399–404.
274. R. Li, M.G.S. Ferreira, A. Almeida, R. Vilar, K.G. Watkins, M.A. McMahon, W.M. Steen, *Surface and Coating Technology*, 81 (1996) 290–296.
275. K. Murayama, A. Suzuki, T. Takagi, S. Kamado, Y. Kojima, H. Hiraga, *Material Science Forum*, 419–422 (2003) 969–974.
276. P. Ryan, P.B., *Materials Science and Engineering A* 479 (2007) 65–75.
277. Y. Yuan, Z. Aburas, T. Hashimoto, Z. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Electrochemical Society Transactions*, 11 (2008) 49–58.
278. H.W. Bergmann, *Applied Surface Science*, 96–98 (1996) 287–295.
279. F. Viejo, Z. Liu, Y. Yuan, A. E. Coy, G.E. Thompson, P. Skeldon, T. Hashimoto, M.C. Merino, T. Warner, *Proceeding of International Conference of Aluminium Alloys*, 2008.
280. L.F. Guo, T. M. Yue, H. C. Man, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 3531–3533.



281. J.D. Majumdar, B. Ramesh Chandra, B.L. Mordike, R. Galun, I. Manna, *Surface and Coatings Technology*, 179 (2004) 297–305.
282. A.N. Samant, B. Du, S.R. Paital, S. Kumar, B. Narendra. Dahotre, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 5060–5067.
283. Y. Jun, G.P. Sun, S.S. Jia, *Journal of Alloys and Compounds*, 455 (2008) 142–147.
284. Y. Quan, Z. Chen, *Materials Characterization*, 59 (2008) 1799–1804.
285. G. Abbas, Z. Liu, P. Skeldon, *Applied Surface Science*, 247 (2005) 347–353.
286. J.L. Canaby, F. Blazy, J.F. Fries, *Materials Science Engineering A*, 136 (1991) 131–139.
287. H. Hoche, H. Scheerer, D. Probst, y col., *Surface and Coating Technology*, 174–175 (2003) 1018–1023.
288. H. Hiraga, T. Inoue, S. Kamado, Y. Kojima, *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals*, 42 (2001) 1322.
289. H. Hiraga, T. Inoue, Y. Kojima, S. Kamado, S. Watanabe, *Materials Science Forum*, 350–351 (2000) 253.
290. T.Z. Kattamis, in: K. Mukherjee, J. Mazumder (Eds.), *Lasers in Metallurgy, The Metals Society of AIME*, Warrendale, PA, (EEUU) (1981) p. 1.
291. A. Koutsomichalis, L. Saettas, H. Badekas, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 6543.
292. R.K. Kalimullin, V.V. Valuev, A.T. Berdnikov, *Metals Science and Heat Treatment*, 28 (1986) 668.
293. C.F. Chang, S.K. Das, D. Raybould, in: P.W. Lee, R.S. Carbonara (Eds.), *Rapidly Solidified Materials*, ASM, Metals Park, Ohio, (EEUU) (1986) p. 129.
294. C.F. Chang, S.K. Das, D. Raybould, A. Brown, *Metal Powder Report*, 41 (1986) 302.
295. R. Galun, A. Weisheit, B.L. Mordike, *Corrosion Reviews*, 16 (1998) 53.
296. M.G. Fontana (Ed.), *Corrosion Engineering*, McGraw–Hill, New York, (EEUU) (1987) p. 71.



297. J.D. Majumdar *ASM failure, analysis and prevention*, in: Metals Handbook, vol. 11, ASM, Metals Park, OH, (1986) p. 155.
298. R.M.H. Pombo Rodriguez, R.S.C. Paredes, S.H. Wido, A. Calixto, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007) 172–179.
299. Norma ASTM G1–81: *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (1986).
300. Norma ASTM G31–72: *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (1986).
301. Norma ASTM G3–89 (2004): *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*.
302. Norma ASTM G61–86 (2003) e1 *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*.
303. Norma ASTM B117–85: *Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing*. ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (1986).
304. D.A. Porter y K.E.Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys, Second Edition*, Chapman & Hall, (1997).
305. L. Zhu, G. Song, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 2834–2840.
306. K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Corrosion Science*, 39 (1997) 701.
307. M. Stratmann, H. Streckel, *Corrosion Science*, 30 (1990) 681–696.
308. M. Stratmann, H. Streckel, *Corrosion Science*, 30 (1990) 697–714.
309. M. Stratmann, H. Streckel, K.T. Kim, S. Crockett, *Corrosion Science*, 30 (1990) 715–734.
310. S. Lun Sin, D. Dubé, R. Tremblay, *Materials Characterization*, 58 (2007) 989.
311. H. Alves, U. Koster, E. Aghion, D. Eliezer, *Materials Technology*, 16 (2001) 110.
312. A. K. Dahle, Y.C. Lee, M.D. Nave, P.L. Schaffer, D.H. StJohn, *J. Light Metals*, 1 (2001) 61.



313. F. Viejo, Z. Aburas, A.E. Coy, F.J. García-García, Z. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Surface and Interface Analysis*, (2009). DOI: 10.1002/sia.3144.
314. B. Gao, S. Hao, J. Zou, W. Wu., G. Tu, C. Dong, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 6297–6303.
315. A.E. Coy, F. Viejo, F.J. García-García, Z. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Corrosion Science*, 52 (2010) 387–397.
316. S.C. Chen, J.C. Huang, *Materials Science Technology*, 15 (1999) 965–978.
317. Y.C. Guan, W. Zhou, Z.L. Li, H.Y. Zheng, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 8235–8238.
318. D. Dubé, M. Fiset, A. Couture, I. Nakatsugawa, *Materials Science and Engineering A* 299 (2001) 38–45.
319. T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, TMS, Materials Park, OH, 1990.
320. A. Sturgeon, S. Shrestha, *International Thermal Spray Conference and Exposition*, Washington, (EEUU.) 2006.
321. B. Torres, M. Campo, J. Rams, *Surface & Coatings Technology*, 203 (2009) 1947–1955.
322. C. Barrett, T. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, London (Inglaterra), (1987).
323. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, *Corrosion Science*, 50 (2008) 823–834.
324. M. Carboneras, M.D. López, P. Rodrigo, M. Campo, B. Torres, E. Otero, J. Rams, *Corrosion Science*, 52 (2010) 761–768.
325. A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, A.E. Coy, R. Arrabal, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1252–126.
326. G.M. Scamans, N. Birbilis, R.G. Buchheit, *Shreir's Corrosion*, 3.08 (2010) 1974–2010.
327. A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras, A.E. Coy, *Corrosion*, 62 (2006) 141.



328. G. Baril, C. Blanc, M. Keddam, N. Pébère, *Journal of Electrochemical Society*, 150 (2003) 488–493.
329. G. Baril, C. Blanc, N. Pébère, *Journal of Electrochemical Society*, 148 (2001) 489–496.
330. A.K. Mondal, S. Kumar, C. Blawert, N.B. Dahotre, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 3187–3198.
331. F. Viejo, A. Pardo, J. Rams, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, E. Matykina, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 4291–4301.
332. J. Rams, A. Pardo, A. Ureña, R. Arrabal, F. Viejo, A.J. López, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007) 1199–1203.
333. C. Vargel, *Corrosion of Aluminium, First Edition*, Elsevier, (2004).
334. N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 555.
335. C. Cao, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 831.
336. R. Udhayan, D.P. Bhatt, *Journal of Power Sources*, 63 (1996) 103–107.
337. C. Bohnke, O. Bohnke, B. Vuillemin, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1935.
338. A. Pardo, S. Feliu Jr, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, R. Arrabal, *Revista de metalurgia*, DOI: 103989/redmetalm.
339. B. Boukamp, Equivalent Circuit (EQUIVCRT. PAS) Users Manual, University of Twente, Enschede (Países Bajos), (1989).
340. R. Arrabal, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (España), (2006).
341. B.E. Carlson, J.W. Jones, *Light Metals Processing and Applications*, METSOC Conference, Quebec (Canadá), (1993).
342. M. Campo, M. Carboneras, M.D. López, B. Torres, P. Rodrigo, E. Otero, J. Rams, *Surface & Coatings Technology*, 203 (2009) 3224–3230.
343. S.Y. Liu, J.D. Hu, Y. Yang, Z.X. Guo, H.Y. Wang, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1723–1731.
344. M. Jönsson, D. Persson, D. Thierry, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1540.



- 345. F. Viejo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (España), (2004).
- 346. C. Scharf, A. Ditze, A. Shkurankov, E. Morales, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Advanced Engineering Materials*, 7 (2005) 1134–1142.
- 347. A. Pardo, M.C. Merino, F. Viejo, S. Feliu Jr., M. Carboneras, R. Arrabal, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) 198.
- 348. E. Lugscheider, M. Parco, K.U. Kainer, N. Hort, *Magnesium, Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications*, K.U. Kainer ed., (Wiley–VCH Verlag GmbH & Co.) (2005) p. 860.
- 349. D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, G. Stergioudis, S. Skolianos, K. Chrissafis, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 3104–3111.
- 350. M. Jönsson, *Tesis Doctoral*, KTH Chemical Science and Engineering, Estocolmo (Suecia), (2007).
- 351. S. Feliu Jr., A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4102.
- 352. D. Bengtsson, *Tesis Doctoral*, Chalmers University of Technology, Göteborg (Suecia), (2005).
- 353. M. Jönsson, D. Persson, R. Gubner, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) 684–691.
- 354. M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, A. Atrens, *Corrosion Science*, 51 (2009), 602.
- 355. C.R. Southwell, A.L. Alexander, C.W. Hummer, *Materials Protection*, 4 (1965) 30.